

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION " SCIENCES "

PAR

PAUL MARÉCAUX

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.

1^{re} THÈSE : Le problème du soufre dans les schistes bitumineux.

2^e THÈSE : Mutarotation du glucose.

Soutenues le 21 avril 1934 devant la Commission d'examen.

Président M. TRAVERS

M. VAVON

Examineurs M. LAFFITTE

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1934

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. LEAU

Assesseur : M. GAIN

Doyen et Professeur honoraire : M. PETIT

Professeurs honoraires : MM. CARTAN, BLAISE, THOULET,
GUYOT, GUNTZ, CROZE.

Maîtres de conférences honoraires : MM. FERÉE, DELATOUR

Professeurs.

MM. CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Électrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Électro- chimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N...	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRÉ	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY	Géologie de Lorraine.
LAFFITTE	Chimie minérale.
CHEVALLIER	Physique générale.

Maîtres de conférences :

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
DUBREIL	Analyse supérieure.
LAPORTE	Physique.

Maître de conférences adjoint :

M. FRIEDEL	Botanique.
----------------------	------------

Secrétaire : M. BERTRAND.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les improuver.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION " SCIENCES "

PAR

PAUL MARÉCAUX

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. G. N.

1^{re} THÈSE : Le problème du soufre dans les schistes bitumineux.

2^e THÈSE : Mutarotation du glucose.

Soutenues le 21 avril 1934 devant la Commission d'examen.

Président M. TRAVERS

M. VAVON

Examineurs M. LAFFITTE

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1934



A MES PARENTS.

A MA FIANCÉE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A M. A. TRAVERS

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY,
DIRECTEUR DE L'INSTITUT CHIMIQUE.

PREMIÈRE THÈSE

LE PROBLÈME DU SOUFRE
DANS LES
SCHISTES BITUMINEUX

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie industrielle de la Faculté des Sciences, sous la paternelle direction de M. TRAVERS, Directeur de l'Institut Chimique de Nancy.

Que mon Maître me permette de lui exprimer ici ma respectueuse affection et ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner depuis mon entrée à l'Institut, et, plus particulièrement, durant ce travail, et de l'assurer de mon entier dévouement.

J'adresse également à tous mes professeurs et spécialement à M. BOURION, professeur de Chimie Physique, grâce à qui j'ai été admis à l'Institut, mon témoignage de reconnaissance.

J'exprime mes plus vifs remerciements à MM. P. et L. PLANCHIN qui m'ont fourni les huiles et les schistes nécessaires à l'élaboration de ce travail.

Enfin, à mes bons camarades J. FRANQUIN, R. BERTHON et R. DIÉBOLD, j'adresse aussi mes remerciements les plus cordiaux pour les multiples services qu'ils m'ont rendus au laboratoire.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

LES SCHISTES DANS LE MONDE

Intérêt.

Bien que l'industrie des schistes bitumineux soit, jusqu'à présent, toujours restée dans l'ombre des grands travaux scientifiques, elle n'en est pas moins très ancienne et très intéressante.

Rappelons qu'elle est antérieure à celle des pétroles. C'est, en effet, à la suite des recherches de LAURENT et REICHENBACH (1830) que se fonda à Autun (Saône-et-Loire) la première usine de distillation de schistes, en 1839. Les usines écossaises ne vinrent que vers 1850 tandis qu'en 1858 débutait l'industrie des pétroles, en Amérique.

Encore peu développée à ce moment, l'industrie des schistes bitumineux s'était cependant installée dans bien des pays; mais, concurrencée par les pétroles, et non suffisamment protégée par les gouvernements, elle ne tarda pas à périr et à disparaître presque complètement.

Or, il commence à se dessiner, dans le monde industriel, un grand mouvement en faveur des schistes bitumineux. Alors qu'en France l'industrie des schistes ne semble pas, jusqu'à présent du moins, pouvoir suffire à la consommation, elle sera dans certains domaines étrangers une véritable ressource nationale. Non encore mise en relief, elle promet de l'être sur une vaste échelle et de devenir plus importante — parce que mieux répartie — que l'industrie déjà florissante des pétroles.

Les indices renvoient à la bibliographie groupée à la fin de chaque chapitre.

Le monde faisant une consommation très grande et toujours croissante de combustibles liquides, on prévoit un ralentissement notable des extractions de pétrole, dans quelques décades. Dans les pays non producteurs de pétrole, on étudie activement les moyens de parer à une crise éventuelle comme aussi d'éviter les importations. C'est ainsi que l'hydrogénation des huiles de houille et de lignites donne déjà — notamment en Allemagne — des résultats très encourageants. Les schistes bitumineux sont, eux aussi, considérés comme une source d'avenir de combustibles liquides. Toutefois, leur étude n'a pas encore été entreprise de façon systématique.

Répartition.

Les schistes bitumineux sont répartis, à travers le monde, beaucoup plus régulièrement que ne le sont les gisements de pétrole, de charbons ou de lignites. Les Amériques renferment vraisemblablement la plus forte proportion des schistes les plus riches. Certains prospecteurs évaluent la quantité d'huiles que les schistes américains renferment, à une valeur bien supérieure à celle des pétroles extraits du monde entier (1-5).

En Afrique, il existe, notamment dans le Transwaal, de nombreux et importants gisements, peu riches, il est vrai (80 litres/tonne), et qui ne sont pas encore exploités. Il semble pourtant qu'ils joueront un grand rôle dans l'économie de ces pays dépourvus de pétroles et très éloignés des centres d'extraction.

Peu de sondages ont été effectués en Asie. Mais tout porte à croire qu'elle recèle des richesses importantes de produits bitumineux. D'ailleurs, un gisement très étendu a été récemment découvert en Mandchourie et est exploité par des Japonais. L'Océanie possède, elle aussi, des schistes bitumineux dont l'exploitation prochaine est à l'étude.

On ne possède malheureusement que fort peu de détails sur ces gisements et leur exploitation. Mais, ce qu'on en sait permet dès à présent, d'après P. DUMAS ⁽¹⁾, de leur prévoir un florissant avenir industriel.

En Europe, les schistes bitumineux se rencontrent aussi en assez grande quantité. Très peu de pays n'en possèdent pas. La qualité est moyenne (80 litres), parfois excellente (200 litres). Mais, seuls ne sont actuellement exploités, encore qu'à faible échelle, ceux d'Écosse, d'Esthonie et, enfin, de France.

L'importance des gisements pétrolifères et le prix nécessairement plus bas des produits qui en dérivent ont écarté, jusqu'à présent, des schistes bitumineux l'intérêt qu'ils méritent. Aussi, les prospections sont loin d'avoir été poussées à fond, elles n'ont même pas été organisées. Mais, d'après P. DUMAS, ce qui a été évalué permet, dorénavant, d'assurer au monde une consommation de combustibles liquides sans ralentissement, pendant plusieurs siècles. Tant que le pétrole abondera, les huiles de schiste ne pourront rivaliser avec lui; cependant, le temps ne semble pas si lointain où les conditions s'inverseront.

*Les schistes
français.*

La France est probablement le berceau de la distillation des schistes bitumineux. C'est dans notre pays, à Autun, qu'ont été effectués les premiers essais, et les cornues les plus anciennes sont du type « français ».

Depuis longtemps, de nombreux et importants gisements avaient été découverts : bassins de l'Autunois (Saône-et-Loire), de l'Aumance (Allier), de Manosque (Basses-Alpes), de Fréjus (Var), de Faymoreau (Vendée), etc. On avait également découvert des gisements dans l'Ardèche, le Cantal. Au moment où l'exploitation de ces bassins a commencé à péricliter, on avait mis à jour

50 millions de tonnes de schistes distillables, sans compter les gisements qu'on avait prévus. Des sociétés qui se fondèrent au début, seule, la Société des Schistes d'Autun subsiste encore.

Actuellement, les travaux de prospection dans la région d'Autun ont repris et se poursuivent activement. Ils ont mis à jour des gisements assez importants dont un déjà, celui du bassin de Créveney, a fait l'objet de plusieurs concessions et a permis à une société nouvelle de se fonder. La concession que celle-ci exploite est évaluée ⁽²⁾ à 1 milliard de tonnes de schistes, pouvant fournir 70 litres d'huile brute par tonne. Si ces évaluations sont exactes, *cette seule société pourra donc extraire près de 70 millions de tonnes d'huiles, alors que la consommation annuelle française n'atteint pas 2 millions de tonnes.*

Ces chiffres permettent d'espérer qu'on pourra un jour tirer du sol français une fraction au moins des huiles exigées par les besoins nationaux. Si certaines difficultés techniques sont résolues, l'industrie des schistes, protégée par des taxes appliquées aux produits d'importation, pourra favorablement rivaliser avec ceux-ci et prendre, dans l'économie nationale une importance appréciable. En cas de guerre, surtout, l'exploitation intensive des gisements français apparaît capitale.

GÉNÉRALITÉS

Nature.

La roche schisteuse, improprement appelée schiste bitumineux, fournit des huiles par pyrogénéation. Elle se présente sous la forme de plaques feuilletées, de couleur gris-ardoise et rien de l'aspect extérieur ne peut, *a priori*, faire supposer qu'ils renferment une matière organique. Seuls ne brûlent sur grille que les schistes très riches.

Les schistes bitumineux sont complètement différents de ceux qu'on trouve mélangés aux charbons, et qu'on élimine par lavage. Ils se différencient des charbons, des lignites et des tourbes principalement en ce que leurs huiles ne renferment que des traces de composés oxygénés.

Formation.

Deux théories ont été avancées pour expliquer la formation des schistes. Selon la première, ils seraient le résidu de l'épaississement des pétroles, une argile ayant adsorbé sélectivement les produits les plus actifs, à savoir : composés non saturés, sulfurés, azotés, etc. Il y aurait eu, par la suite, polymérisation sur l'adsorbant, au cours des temps.

D'après la seconde théorie, les roches schisteuses se seraient trouvées mêlées à des plantes, et, surtout, à des débris animaux dont on découvre les vestiges.

Nous n'entrerons pas dans le détail de ces théories, mais nous les appliquerons au point de vue qui nous intéresse et remarquerons que, dans un cas comme dans l'autre, la matière organique doit être riche en soufre.

Pyrite.

Tous les schistes renferment également de la pyrite. Mais, jusqu'à présent, elle ne paraît pas avoir attiré l'attention des chercheurs qui, considérant sa stabilité, ont admis, *a priori*, qu'elle ne devait avoir aucun rapport avec l'huile obtenue ⁽³⁻⁴⁾.

Les différentes études qui ont été conduites sur des schistes bitumineux d'origines les plus diverses ont montré que chaque gisement est un cas particulier qui nécessite une étude spéciale. Certains schistes, en effet, cèdent leurs huiles dès 225°, alors que d'autres nécessitent 400°; certaines huiles sont peu sulfurées, tandis que d'autres le sont fortement (4 à 15 %); les eaux de condensation peuvent être plus ou moins ammoniacales, tandis que les teneurs en bases organiques, en phénols et acides gras sont extrêmement variables avec les origines.

*Valeur
des produits
extraits.*

Le raffinage des huiles de schiste conduit à la production d'un certain nombre d'huiles semblables à celles que fournissent les pétroles : gaz (butané, par exemple), essences de toutes densités, huiles légères ou lubrifiantes, paraffines, brais, etc... C'est ainsi que la Société Lyonnaise des Schistes d'Autun fabrique la plupart de ces produits, auxquels on peut joindre le sulfate d'ammoniaque que certains schistes donnent en quantité appréciable ⁽³⁾.

Lorsqu'ils sont convenablement purifiés, les produits des huiles de schistes sont franchement supérieurs à ceux que fournissent les pétroles. Les essences, qu'on en tire, en effet, sont riches en carbures non saturés, ce qui leur confère une haute valeur antidétonante. Plus riches en carbone que leurs équivalentes des pétroles, elles nécessitent, dans les moteurs, une admission d'air plus grande et, par conséquent, entraînent une consommation moindre.

Le cracking des huiles de schistes fournit des carburants très antidétonants ⁽⁵⁾.

Rendement
en huiles.

Le rendement à la distillation n'est pas toujours favorable. Alors que certains schistes riches (appelés aussi « boghead ») fournissent 20 à 40 % de leur poids d'huiles (cas des kukkersites esthoniens), le rendement moyen est de 70 litres à la tonne. Les schistes d'Autun comprennent un petit gisement de boghead, à 29 %, et des schistes ordinaires fournissant 80 litres d'huiles. Ces chiffres, toutefois, seraient probablement améliorés (20 à 30 %) par la pratique d'une distillation scientifiquement conduite. C'est ainsi que le rendement des schistes de Créveney, qui s'était révélé de 55 litres à la tonne, est de 70 litres dans un four tournant moderne. On trouvera, dans le tableau ci-après, quelques chiffres relatifs à différents schistes.

On voit que le rendement en huiles des schistes français est faible. Les schistes de Créveney ne sont pas, à ce point de vue, les plus favorisés. C'est là la première difficulté, car on est obligé de chauffer des matières minérales inertes en plus grande quantité. Mais il semble que de ce côté les difficultés soient surmontées et que le problème de la distillation des schistes de Créveney soit résolu économiquement.

TABLEAU.

SCHISTES	RENDEMENTS	CARBONE FIXE
	litres/tonne	%
Autun (S.-et-L.) :		
Boghead	288	7,20
Mine des Télést.	149	7,60
Schiste moyen.	69	8,93
Vallée du Largue (B.-A.) :		
Schiste riche	143	—
Schiste moyen.	68	—
Créveney. — Schiste moyen.	70	—
Bassin de Faymoreau	77	—
Bassin de Fréjus	120-220	—
Bassin de Vendès	30-80	—
Bassin d'Aumance.	80	—
Bassin de Manosque.	80-160	—
Écosse :		
Boghead	440	8,81
Schiste riche	217	8,82
Schiste moyen.	101	3,36
Schiste pauvre	75	2,0
Esthonie. — Kukkersite moyen. . .	300	—
Amérique (E.-U.) :		
Schistes du Colorado.	390	—
Schistes de l'Utah.	75	—
Schistes de Californie	232	—

Le problème du soufre.

La seconde difficulté, beaucoup plus grave, que toutes les exploitations de schistes ont rencontrée (Kimmeridge, Transwaal, Névada, Utah, Créveney, parmi les plus connues), est celle de la présence du soufre dans les huiles de schiste.

Dans certains cas, lorsque la teneur en soufre des huiles est suffisamment élevée (12-15 %), on peut les utiliser à la fabrication de produits pharmaceutiques (huiles Ichtyol) ⁽⁶⁾.

Mais ce débouché est évidemment très restreint. Lorsque la teneur en soufre est voisine de 5 à 8 % les huiles sort trop difficilement purifiables pour qu'on puisse les traiter économiquement.

C'est ainsi que les schistes du Kimmeridge et du Norfolk demeurent inexploités malgré le rendement de 200 litres/tonne qu'ils donnent. Malheureusement, leurs huiles renferment 7 % de soufre et aucun des traitements qui leur ont été appliqués ne désulfure suffisamment. Par exemple, l'action prolongée du chlorure d'aluminium laisse encore 3,7 % de soufre, tandis qu'un oléum à 80 % de SO_3 fournit une huile renfermant encore 4,5 % de soufre. Les additions de fer et de chaux sodée au schiste pendant la distillation n'ont que fort peu d'influence. Le cracking et l'hydrogénation n'ont donné à SHATWELL ⁽⁷⁾ que des résultats insuffisants. Aucun procédé n'a permis de descendre au-dessous de 3 % de soufre.

Les huiles des schistes de la région de Créveney renferment environ 4 % de soufre. Les essences qu'on peut en extraire soit directement, soit par cracking, renferment 4 à 5 % de soufre.

Mais, étant données les difficultés, et par conséquent le prix de la désulfuration de ces produits, on peut se demander s'il ne serait pas possible d'utiliser directement dans les moteurs des essences sulfurées renfermant 4 % de soufre. C'est ce que nous allons rapidement discuter.

DISCUSSION DE LA TENEUR EN SOUFRE DES ESSENCES

Ce problème se présente sous trois aspects :

- a) Odeur des essences riches en soufre;
- b) Comportement, au point de vue carburation, des essences sulfurées;
- c) Corrosion par les composés sulfurés et par les gaz brûlés.

Odeur.

On croit, assez généralement, que le soufre des essences est responsable de leur mauvaise odeur. Or, nous pensons que cela n'est pas vrai dans le cas des huiles de schistes où le soufre se trouve engagé dans des combinaisons thiophéniques (chap. 4).

En effet, le thiophène pur et les dérivés thiophéniques sont sans odeur désagréable. Leur odeur, au contraire, est aromatique et se rapproche de celle de toluène. D'ailleurs, nous avons montré qu'il est possible de rendre le distillat léger des huiles de schistes stable parfaitement, à l'air et à la lumière, et d'en supprimer toute odeur désagréable sans diminuer sensiblement sa teneur en soufre (elle était de 4,4 %). De plus, des traitements partiels au chlorure d'aluminium ou à l'acide sulfurique fournissent des produits dépourvus d'odeur, mais renfermant de 0,5 à 2 % de soufre.

L'odeur est probablement due davantage aux carbures non saturés qu'aux produits sulfurés.

burnation.

On ne possède, relativement à la combustion des composés thiophéniques dans les moteurs, aucun renseignement précis. Mais les essais de combustion d'essences renfermant du soufre thiophénique n'ayant pas conduit à des remarques dans ce sens, on peut, *a priori*, penser que là n'est pas le plus grand danger des thiophènes. Malheureusement, ces essais ont été effectués avec des essences renfermant 1 % environ de thiophènes et il paraît difficile d'extrapoler les résultats à nos essences qui contenaient 20 à 25 % de ces corps.

Corrosion.

Les produits thiophéniques n'ont aucune action corrosive sur les métaux des réservoirs qui les renferment. Cela ressort nettement de nos propres expériences (chap. 5) et a, d'ailleurs, déjà été démontré ⁽⁸⁾.

Mais leur combustion fournit SO_2 dans les gaz brûlés. Ce corps est susceptible d'une part d'attaquer directement à chaud — assez difficilement, il est vrai — les métaux du moteur, et d'autre part de fournir de l'acide sulfurique beaucoup plus dangereux.

C'est en Amérique que, pour la première fois, on a signalé des corrosions dues à la présence de soufre dans les essences. Un certain nombre d'auteurs se sont occupés du problème et ont fait des études systématiques en vue de fixer la teneur maxima de soufre admissible dans les essences pour moteurs.

Diggs ⁽⁹⁾ a d'abord reconnu qu'une essence à 0,040 % de soufre ne présentait aucun inconvénient. Il utilise une telle essence dans un moteur, pendant soixante-dix heures. Les eaux recueillies dans le carter et à l'extrémité du tuyau d'échappement sont neutres à l'hélianthine. Le moteur est parfaitement intact.

Si on remplace, dans le même moteur, l'essence précédente par une autre renfermant 0,151 % de soufre, on constate que les eaux recueillies sont acides et que, d'autre part, les pistons et les segments sont recouverts d'une pellicule noire, dans laquelle l'auteur a caractérisé FeO et FeS .

Avec une essence à 0,5 % de soufre, ces phénomènes sont très accusés et, après soixante-douze heures de fonctionnement ininterrompu, le moteur a subi de sérieux dommages. Notamment, l'huile du carter est énergiquement émulsionnée avec une eau acide à l'hélianthine, et cette émulsion ne tombe qu'avec une lenteur extrême.

De l'ensemble de ses recherches, l'auteur conclut :

a) Que toute corrosion des moteurs utilisant des combustibles sulfurés provient de la formation d'acide sulfurique à partir des gaz brûlés;

b) Que la formation de cet acide est favorisée par la fréquence des arrêts du moteur, lequel ne s'échauffe pas et permet à l'eau de se condenser;

c) Qu'une teneur de 0,05 % de soufre n'est pas gênante, probablement parce que les fines particules métalliques d'érosion mécanique que l'huile renferme toujours en suspension contribuent, en saturant le peu d'acide formé, à enrayer la corrosion chimique;

d) Qu'une teneur de 0,100 est dangereuse si le moteur est fréquemment arrêté. Dès qu'on atteint 1 à 2 % de soufre, de sérieux dommages peuvent être causés;

e) Enfin, la teneur en soufre du lubrifiant ne peut être incriminée, sauf pour les moteurs dans lesquels l'huile brûle partiellement.

De son côté, MOUGEY ⁽¹⁰⁾ a recherché les transformations à faire subir aux moteurs afin qu'ils puissent utiliser sans risques, des essences renfermant plus de 0,100 %

de soufre, teneur maxima admise par le gouvernement américain.

Il est bien évident que si on évite la condensation de l'eau dans le carter, la principale cause de corrosion sera évitée. C'est là, en effet, que l'acide sulfurique formé est le plus dangereux parce qu'il émulsionne et résinitifie l'huile de graissage et attaque les mécanismes vitaux (vilebrequin, bielles, paliers) des moteurs. Pour prévenir cette formation d'acide sulfurique, l'auteur a utilisé des moteurs dont le carter était muni d'un dispositif de ventilation. Cet artifice était doublé d'un appareil thermostatique agissant sur le refroidissement de l'eau et maintenant la température des métaux du moteur en cours de fonctionnement au-dessus d'une limite donnée.

Les essais ont été concluants et des moteurs ainsi transformés ont pu consommer, sans subir de corrosion, des essences renfermant 0,25 % de soufre, durant des hivers entiers. Ce résultat est particulièrement intéressant car on a calculé ⁽¹¹⁾ que la seule élévation de 0,1 à 0,3 % de la teneur en soufre maxima permise procurerait aux États-Unis une économie annuelle de 50 millions de dollars (en 1926). Cependant, malgré cet intérêt économique, l'auteur, dans sa conclusion, estime qu'il est bien préférable de livrer des essences dépourvues de soufre.

En complet désaccord avec ces idées sont les résultats expérimentaux d'Europe ⁽¹²⁾. En Angleterre, en effet, aucune spécification n'est faite au sujet de la teneur en soufre des essences commerciales. Ces dernières années, les essences vendues sur le marché anglais étaient des mélanges avec des benzols renfermant 0,4 à 0,6 % de soufre. Cette valeur a même été portée à 0,7 % sans que jamais les usagers s'en soient plaints. Qui plus est, on a signalé que durant la dernière guerre, des moteurs de l'armée anglaise

utilisaient des mélanges riches en sulfure de carbone et renfermant 40 % de soufre.

En Allemagne, il n'y a pas non plus de limitation. Les voitures consomment des essences benzéniques titrant 0,2 à 1,6 % de soufre tandis que les avions de la « Lufthansa » utilisent des benzènes de lignites, renfermant 0,5 % de soufre.

Disons enfin que les huiles pour moteurs Diesel renferment fréquemment 1 à 2 % de soufre, sans qu'on signale de corrosion.

Conclusion.

Que conclure devant ces divergences ? Aucune systématique franche n'a été faite en Europe, et les résultats américains ne sont pas suffisamment nets. Cependant, il nous semble évident que si un moteur consommant une essence riche en soufre est souvent arrêté, et froid, il doit subir la corrosion. On peut, il est vrai, objecter que cylindres, pistons et culasses sont, ou recouverts d'huile, ou recouverts de calamine protectrice. Quant à l'huile du carter elle est continuellement filtrée, sur les véhicules modernes, de sorte que, de ce côté, bien des causes de corrosion sont écartées.

Les cahiers des charges français ⁽¹³⁻¹⁴⁾, n'autorisent que 0,100 % de soufre dans les essences de tourisme. Et, de fait, l'analyse de 10 essences françaises différentes nous a montré que la plus riche en soufre ne renfermait que 0,012 % de ce corps.

L'utilisation dans les moteurs d'essences de schiste sulfurées ne paraît donc être qu'un pis aller, d'autant plus que ces produits auront à concurrencer sur le marché les essences de pétroles moins chères et plus pures. **C'est pourquoi nous considérons indispensable de désulfurer les huiles de schiste** sinon intégralement du moins en majeure partie (0,1 % de soufre).

La question du soufre apparaît dès lors primordiale dans l'industrie des schistes de Franche-Comté. On peut même dire, par comparaison avec les schistes du Kimmeridge, que l'avenir de cette industrie est pour une bonne part lié à la façon dont on aura résolu le problème de la désulfuration.

Nos efforts ont eu pour but, sinon de résoudre définitivement la question, du moins d'y apporter une contribution. Après avoir recherché les états sous lesquels le soufre préexiste dans nos schistes (chap. 2), nous avons déterminé les causes probables de la présence du soufre dans l'huile obtenue par pyrogénéation (chap. 3).

Nous avons appliqué aux huiles de schiste les principales méthodes industrielles de désulfuration (chap. 5). L'hydrogénation désulfurante de ces huiles fait l'objet des chapitres 6 et 7, où nous exposerons, d'une part, la théorie de cette question et, d'autre part, sa réalisation pratique.

BIBLIOGRAPHIE

1. DUMAS (P.). — *Congrès des Combustibles liquides*. (1922).
 2. CHARRIN (V.). — *Génie civil*, **102**, 327. (1933).
 3. CAMBRAY. — *Congrès des Combustibles liquides*. (1922).
 4. BARLOT. — *Congrès du Chauffage*. (1933).
 5. EGLOFF (G.) et MORREL. — *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 801. (1926).
 6. SCHRÖTER. — *Ber.*, **16**, 1105. (1883); **19**, 375. (1886); **17**, 176. (1884).
 7. SHATWELL. — *Inst. Pétr. Tech.*, **10**, 57. 1924; **11**, 548. (1925).
 8. WOOD, SCHEELY, TRUSTY. — *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 798. (1925).
 9. DIGGS. — *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 16. (1928).
 10. MOUGEY. — *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 18. (1928).
 11. EDITORIAL. — *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 189. (1927).
 12. EGLOFF (G.) et LOWRY. — *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 839, 1244, 1396. (1928).
 13. *Cahier des Charges* du 18 novembre 1926.
 14. *Cahiers des Charges* des 25 novembre 1925 et 14 avril 1926.
-

CHAPITRE II

**NATURES DU SOUFRE
DES SCHISTES**

But.

Tous les schistes bitumineux renferment du soufre et, ainsi que nous l'avons exposé, c'est l'étude de l'élimination de cet élément qui permettra la valorisation maxima de cette ressource nationale.

Avant d'envisager les dérivés sulfurés présents dans les produits de la distillation, il convient d'étudier sous quelles formes préexiste le soufre dans les schistes crus. Cette étude permettra de prévoir et de vérifier le comportement, durant les phases de la distillation, de l'élément qui nous occupe, et de déduire la genèse probable des dérivés sulfurés obtenus finalement.

Les schistes bitumineux sont composés d'une matière organique, ou « Kérogène », amorphe le plus souvent, et intimement mélangée à une argile, mêlée d'autres roches parmi lesquelles : gypse, calcaire, pyrite, etc. Il est donc naturel d'envisager la présence de soufre tant dans la partie minérale que dans la fraction organique et de rechercher ensuite le rôle joué pendant la pyrogénéation, par ces composants essentiels, au point de vue sulfuration des huiles obtenues.

Le présent chapitre traite de l'analyse du schiste. Le suivant est réservé à l'étude de la distillation et des phénomènes qui l'accompagnent.

SOUFRE TOTAL, SOUFRE MINÉRAL SOUFRE ORGANIQUE

Bibliographie.

PARR et POWELL les premiers ont, en 1921, étudié les différentes formes sous lesquelles le soufre peut se trouver dans les charbons ⁽¹⁾. Ils distinguent le soufre d'origine minérale et celui faisant partie d'une molécule organique. Ils montrent la présence de sulfates et de sulfures — notamment FeS_2 — qui représentent le soufre minéral. Quant au soufre organique, ils le divisent en « soufre résinique » extractible au phénol, et en « soufre humique » résistant à l'action de ce réactif.

Partant de ces travaux, HARDING ⁽²⁾ et ses collaborateurs ont mis en relief l'existence, dans des schistes bitumineux américains, des mêmes catégories de soufre. Leur mode opératoire, calqué sur celui de leurs prédécesseurs, est le suivant :

Les sulfates sont extraits du schiste brut au moyen d'une solution à 3 % de ClH , et dosés dans le filtrat, par précipitation au baryum. Le résidu est repris par l'acide nitrique 1/3 à froid, avec agitation occasionnelle, durant plusieurs jours. *La pyrite* est ainsi dissoute et transformée en sulfate ferrique. Dans le filtrat, on dose SO_4^{--} et Fe^{+++} . Les auteurs font remarquer que la matière organique est probablement un peu altérée par ce traitement.

Pour déterminer le *soufre résinique*, les auteurs attaquent le schiste brut, par le phénol, à 145°. Le résidu filtré

est soumis au dosage du soufre total et la baisse produite par le traitement donne la valeur cherchée.

Le *Soufre total* est déterminé par la méthode d'ESCHKA. Il permet de calculer le *Soufre organique* par différence avec le soufre minéral total (sulfates et pyrite).

Le *Soufre humique* enfin, est la différence entre le soufre organique total et le soufre résinique.

Cette méthode est celle qui a été appliquée par tous les auteurs qui ont eu à s'occuper de la question. C'est ainsi que les schistes du Néveda américain et de l'Utah ont été analysés par HARDING, et ceux du Transwaal par BLOM ⁽³⁾. Les chiffres obtenus par ces auteurs sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (valeurs % du soufre rapportées aux schistes bruts).

SCHISTES	% DE SOUFRE					
	total	pyritique	sulfates	organique total	résinique	humique
Néveda.	4,95	3,60	0,41	0,95	0,00	0,95
Utah.	1,37	0,64	0,09	0,65	0,005	0,645
Transwaal A	0,40	0,053	0,01	0,35	0,035	0,315
Transwaal B	0,75	0,364	0,01	0,38	0,070	0,310
Transwaal C	0,094	0,022	—	0,070	—	—

Recherches
personnelles.

Les chiffres du tableau précédent font penser que la fraction organique est très sulfurée. Mais ils ne permettent pas de fixer ce point, car il faudrait connaître la teneur en matière organique exacte des schistes considérés.

D'ailleurs, le principe même de la détermination du soufre organique par différence est mauvais, d'autant plus que l'action de NO_3H $\frac{1}{3}$ prolongée plusieurs jours semble,

comme les auteurs l'indiquent — et comme nous l'avons vérifié — attaquer partiellement la partie organique.

La connaissance du soufre soluble ou insoluble dans le phénol, si elle peut présenter un intérêt dans le cas des charbons, nous paraît, de plus, à peu près inutile dans le cas des schistes, surtout lorsque ces valeurs sont déterminées par différence (les chiffres trouvés pour le soufre résinique sont certainement en deçà des erreurs d'expérience sur le dosage du soufre total).

En raison des imprécisions de la méthode de PARR, nous avons été amené à rechercher un procédé plus satisfaisant de dosage des différentes natures du soufre.

Il nous fallait d'abord une méthode rapide et sûre, pour le dosage du soufre total.

Pour la détermination de la pyrite, nous avons repris et amélioré la méthode de PARR. Quant au soufre organique, nous nous sommes efforcé d'en obtenir la valeur la plus exacte en séparant quantitativement la matière organique et en y dosant ensuite le soufre.

SOUFRE TOTAL

Parmi toutes les méthodes proposées pour le dosage du soufre total des combustibles solides, bien peu sont susceptibles de retenir, *a priori*, l'attention. La méthode d'ESCHKA, la plus couramment employée, est longue et pénible. Elle ne donne d'ailleurs que des résultats approximatifs (1 à 2 %). Les pertes, de plus, peuvent être considérables si on ne surveille pas très attentivement l'attaque pendant toute sa durée. La méthode au peroxyde de sodium est difficilement applicable, car le mélange Na_2O_2 -schiste est explosif.

Or, la meilleure méthode de dosage du soufre dans les charbons consiste en la combustion à la bombe calorimétrique. Ce procédé est encore peu appliqué, mais il permet d'obtenir les chiffres les plus précis dans un temps minimum. Nous l'avons donc appliqué au dosage du soufre dans les schistes.

Le problème était sensiblement différent de celui de la combustion des charbons toujours relativement pauvres en cendres. La partie combustible de nos schistes, en effet, est environ de 10 à 15 % de la masse brute (pyrite comprise). Nous avons donc été amené à effectuer l'explosion sous 40 kg. d'oxygène, alors que la moitié suffit à réaliser la combustion totale des combustibles courants.

Sous une pression de 40 kg. d'oxygène, les cendres, épuisées à l'acide chlorhydrique, ne renferment plus trace de soufre. C'est la preuve que la combustion est complète.

Méthode expérimentale.

L'appareil employé est un obus Landrieux, à corps intérieur cylindrique en acier inoxydable, fermé par un bouchon à vis, à joint de plomb, portant les dispositifs d'allumage et de support de nacelle courants.

La nacelle est en platine (1) et joue ainsi le rôle de catalyseur permettant de réaliser une combustion totale aisée.

La nacelle porte de 0,250 à 1 gr. de schiste suivant les teneurs présumées en soufre et en combustible. L'obus renferme 5 cc. de KOH à 5 % bien exempte de soufre, qui assure une absorption totale des gaz brûlés acides. La pureté de l'oxygène doit être éprouvée dans un essai à blanc, mais, de ce côté, nous n'avons jamais éprouvé la moindre difficulté.

Après la mise de feu, on laisse la bombe au repos, en l'agitant fréquemment de façon à renouveler la surface de contact du liquide absorbeur et des gaz. Après une demi-heure, on ouvre la bombe et recueille le liquide, auquel sont jointes les cendres et les eaux de lavage. On ajoute quelques centimètres cubes d'eau de brôme, dont le rôle est d'oxyder les sulfites qui ont pu se former, puis, avec précaution, quelques gouttes de ClH concentré jusqu'à acidité franche (5 %). On porte alors quelques minutes à l'ébullition et on filtre; ces opérations ayant eu pour but de dissoudre les sulfates des cendres (sulfates formés ou préexistants). La totalité du soufre présent dans le schiste est ainsi transformée en sulfates dissous.

(1) L'emploi d'une nacelle de quartz ou de porcelaine conduit toujours, comme dans le cas de la détermination du P. C. des charbons à des chiffres trop faibles par suite d'imbrûlés.

L'ébullition ayant chassé le brôme, on neutralise partiellement l'acidité et précipite à l'ébullition au moyen de Cl_2Ba à 10 % chaud versé lentement. Le précipité est filtré et pesé sur creuset Schott.

Il est de première importance d'effectuer avec soin la précipitation du sulfate de baryum, des erreurs importantes pouvant être causées si on n'opère pas dans les conditions optima d'acidité et d'excès de chlorure de baryum.

*vérifications
la méthode.*

En dehors des méthodes directes (le procédé d'ESCHKA nous ayant toujours conduit à des chiffres de 2 à 4 % trop faibles), il existe des méthodes très sûres pour la détermination du soufre total dans des mélanges tels que les schistes. Ce sont, notamment, les procédés à l'acide nitrique fumant, et au mélange de Brodie.

Remarquons en passant que l'action de l'acide chlorhydrique bromé sur la pyrite de nos schistes est extrêmement lente, contrairement à ce qu'on pourrait prévoir. Après plusieurs semaines d'action, à 60°, il reste de la pyrite inattaquée qui, plus dense, se rassemble au fond du vase. Son éclat permet de la reconnaître à coup sûr.

Il est intéressant de rapprocher de ce fait l'action de l'acide nitrique dilué $\left(\frac{1}{3}\right)$ qui, instantanément à 100° et en quelques instants à 50° attaque complètement la même pyrite, avec départ de vapeurs nitreuses.

La méthode à l'acide nitrique fumant consiste à chauffer doucement, au bain-marie, un poids connu de schiste avec un excès de NO_3H fumant. Au début, il se forme une grande quantité de vapeurs nitreuses. Après avoir chauffé trois heures, on porte à sec puis évapore plusieurs fois en présence de ClH concentré afin de chasser complète-

ment l'acide nitrique de ses sels (on sait, en effet, qu'on ne peut faire un bon dosage de sulfates en milieu nitrique). On évapore encore à sec pour chasser l'acidité, on reprend par l'eau chaude légèrement acide, filtre et dose au sulfate de baryum dans le filtrat.

Une variante intéressante de ce procédé est fournie par l'application du mélange de Brodie (ClO_3K , NO_3H). On réalise, en effet, un des mélanges oxydants les plus puissants connus, puisqu'il est un des rares à effectuer la combustion du graphite. *A priori*, donc, il semble hors de doute que la matière organique du schiste ne soit intégralement brûlée par ce procédé.

On attaque comme précédemment par l'acide nitrique fumant. Puis, peu après la disparition des vapeurs nitreuses, on ajoute quelques pastilles de ClO_3K (1 gr.). Lorsqu'elles sont dissoutes, on termine comme précédemment.

Résultats.

Les schistes utilisés n'étaient pas séchés. On peut, en effet, admettre que l'humidité, d'ailleurs faible, reste constante dans l'atmosphère du laboratoire. Nous l'avons néanmoins déterminée à froid, dans le vide, sur P_2O_5 et trouvé des nombres variant de 1,5 à 2,0 % pour les différents schistes. Tous les chiffres que contient ce travail sont rapportés aux produits bruts, non séchés.

Méthode de la bombe.

Trois essais sont effectués sur 1 gr. de chaque schiste, pulvérisé (tamis 200). Les poids de SO_4Ba sont :

Pour le schiste A : 135 — 136 — 136 mgr.

Pour le schiste B : 305 — 305 — 306 mgr.

Méthode à NO_3H fumant.

Trois essais, sur 3 gr. de schiste :

Schiste A : $\text{SO}_4\text{Ba} = 405 - 406 - 407$ mgr.

Schiste B : $\text{SO}_4\text{Ba} = 914 - 914 - 916$ mgr.

Méthode de Brodie.

Trois essais également sur 3 gr. ont donné :

Schiste A : $\text{SO}_4\text{Ba} = 408 - 409 - 408$ mgr.

Schiste B : $\text{SO}_4\text{Ba} = 917 - 918 - 918$ mgr.

On voit que l'accord entre ces trois méthodes est excellent. Elles sont toutes les trois applicables. Cependant, seule, la méthode de la bombe calorimétrique est rapide. L'analyse complète peut, en effet, être effectuée en moins de deux heures. C'est ce procédé que nous avons, par la suite, toujours utilisé. Les chiffres obtenus sont très fidèles et l'erreur n'atteint jamais 1 %.

Convertis en soufre, les poids de SO_4Ba précédents représentent :

Pour le schiste A :

$$100 \times 0,136 \times 0,1373 = 1,87 \% \text{ de soufre.}$$

Pour le schiste B :

$$100 \times 0,306 \times 0,1373 = 4,20 \% \text{ de soufre.}$$

SOUFRE MINÉRAL

La partie minérale de nos schistes renferme du soufre sous forme de sulfates et de pyrite. Elle ne renferme pas, comme c'est le cas pour les schistes du Mansfeld, de métaux lourds, et, notamment d'argent.

Sulfates.

Ils sont probablement uniquement représentés par le gypse, $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Leur détermination ne présentait que fort peu d'intérêt; aussi l'avons-nous faite rapidement par la méthode courante qui consiste à attaquer à l'ébullition le schiste pulvérisé, par ClH à 5 %. La présence d'une forte proportion de carbonates oblige à l'emploi d'un acide plus concentré pour avoir finalement une acidité de 5 %.

Nous avons ainsi trouvé :

Pour le schiste A : 0,236 % de soufre (sulfates), soit :

$$\frac{0,236}{1,87} = 12,6 \text{ \% du soufre total.}$$

Et pour le schiste B : 0,206 de soufre sous forme de sulfates, soit :

$$\frac{0,206}{4,20} = 4,9 \text{ \% du soufre total.}$$

(Voir tableau général d'analyse, p. 50.)

Pyrite.

Le dosage de la pyrite présentait, pour nos recherches, un grand intérêt. Aussi avons-nous dû l'approfondir. Il s'agissait, en effet, de doser ce corps sans attaquer la partie organique que nous nous proposons d'isoler par la suite aussi peu altérée que possible.

Or, ainsi qu'on le verra par la suite, toute séparation de la pyrite par voie physique est vouée à un échec étant donné son état de division et son mélange intime avec le schiste. De plus, son oxydation sélective au moyen des oxydants courants est à peu près impossible, la matière organique se révélant moins résistante qu'elle aux réactifs mis en jeu.

*Choix
de la méthode.*

Nous avons donc été amené à utiliser la méthode de PARR et POWELL ⁽¹⁾, modifiée dans le but de réduire le plus possible la réaction de l'acide nitrique sur la partie organique. Ce sont ces conditions optima que nous avons d'abord recherchées.

La densité de l'acide nitrique utilisé ne doit pas être trop élevée, mais il y a également une limite inférieure en dessous de laquelle le temps nécessaire à l'attaque de la pyrite s'accroît considérablement. Au lieu de l'acide $\frac{1}{3}$ ($d = 1,13$) utilisé par PARR, nous avons fixé notre choix sur un acide un peu plus dilué, $\frac{1}{4}$ ($d = 1,09$), qui produit une attaque presque aussi rapide et risque moins d'attaquer la matière organique. Pour la même raison, nous avons écarté, *a priori*, toute élévation de température pendant le traitement à l'acide azotique.

Pour déterminer le temps nécessaire et suffisant pour une attaque totale de la pyrite, à froid, au moyen de l'acide de densité 1,09, nous avons établi le tableau ci-dessous, de la façon suivante :

21° C.	SCHISTE A		SCHISTE B	
	% du S total dissous	% de Fe S ₂ dissoute	% du S total dissous	% de Fe S ₂ dissoute
0,5	38	51	42,5	48,7
1,5	60	80,6	64,5	73,4
3	74	99,3	86,0	98,5
5	74,5	100	87,5	100
7	74,5	100	87,5	100

Le schiste était préalablement traité à chaud par ClH $\frac{1}{1}$

de façon à enlever tout corps soluble dans les acides, puis lavé à fond à l'eau chaude et enfin séché dans le vide phosphorique. Il ne renfermait plus à ce moment que la pyrite, la matière organique et une substance minérale inerte. La teneur totale en soufre y était alors déterminée. Un échantillon de 10 gr. était alors agité énergiquement, à la machine, pendant le temps indiqué, en présence d'un excès d'acide. Sur le résidu filtré, on dosait le soufre total et notait la baisse pour cent.

Les chiffres correspondent respectivement aux schistes A et B. On voit que, malgré les teneurs très différentes en pyrite, la vitesse d'attaque est la même dans les deux cas. Cela tient à ce que la finesse des grains de pyrite est constante, pour les deux schistes.

Après cinq heures d'action, l'acide ne dissout plus de soufre. L'attaque de la pyrite a été totale. En effet, si, après avoir bien lavé un échantillon traité cinq heures, on

le fond en présence de bisulfate, on trouve moins de 1/1.000 de fer, dosé au $TiCl_3$.

Discussion.

Cette première partie du problème est donc résolue. Mais, dans les conditions où nous opérons, la matière organique n'est-elle pas un peu attaquée? Cela nous paraît incontestable car cette matière conserve toujours une légère odeur de produits nitrés, lorsqu'on la chauffe.

Cependant, nous pensons que cette attaque est très faible. Les expériences suivantes nous permettent de le dire.

1^o *Examen de l'acide d'attaque.*

10 gr. de schiste lavé à ClH , sont agités pendant six heures avec 400 cc. d'acide nitrique de densité 1,09, filtrés et lavés à l'eau bouillante. Le filtrat renfermant l'acide et les eaux de lavage est alors évaporé au bain-marie après neutralisation par l'ammoniaque. Lorsque le liquide est réduit à quelques centimètres cubes, il apparaît une fine pellicule jaune rouge, qu'on peut facilement extraire, pesant 3 ou 4 mgr, et brûlant avec une flamme éclairante.

Il s'agit vraisemblablement d'une résine nitrée, puisque ClH ne provoque pas cette séparation. Ce corps se trouvait en dispersion colloïdale dans le filtrat, et a floculé au cours de l'évaporation.

Il est à remarquer que, si l'acide azotique faisant passer en solution des acides sulfonés, ceux-ci ne gêneraient pas le dosage de l'ion SO_4^{--} puisque les sels de baryum des acides sulfonés sont solubles.

D'autre part, comme il sera dit plus loin, le dosage du fer dans le filtrat donne un rapport $\frac{Fe}{S}$ très voisin de $\frac{1}{2}$,

ce qui tend à prouver qu'il n'y a pas, en solution, d'autre soufre que celui provenant de la pyrite.

2° *Action de NO_3H sur le schiste dépyrité.*

Ainsi qu'il a été dit, après cinq heures d'attaque il n'y a plus de baisse de soufre, dans le schiste. Mais, si on opère l'attaque à chaud ou si on l'effectue sans agitation énergique, à froid, on constate que la matière organique s'altère fortement et libère de plus en plus de soufre (5 % de baisse, après huit jours).

Nous décrirons plus loin l'expérience directe, effectuée sur la matière organique elle-même, expérience qui montre qu'on peut considérer, dans nos essais, l'attaque comme nulle, pratiquement. Cette opinion sera confirmée par la distillation d'un schiste dépyrité, opération au cours de laquelle on n'observe pas de départ de vapeurs nitreuses.

En résumé, on peut dire :

1° Que l'acide nitrique $d = 1,09$ dissout complètement la pyrite, à froid, après cinq ou six heures d'agitation énergique;

2° Que, dans ces conditions, l'acide a une action très faible sur la partie organique, en ce sens qu'il ne lui enlève pas trace appréciable de soufre;

3° Qu'en effectuant le dosage des ions SO_4^{--} dans le filtrat de l'attaque nitrique on peut être certain de ne précipiter que le soufre provenant de la pyrite.

Sur ces bases, nous avons fixé la méthode suivante, pour le dosage de la pyrite.

Dosage
de la pyrite.

2 gr. de schiste finement pulvérisé sont d'abord traités au bain-marie par $\text{ClH} \frac{1}{1}$, passés sur filtre, lavés à l'eau

acidulée chaude jusqu'à disparition du fer, puis à l'eau chaude pour éliminer ClH.

La partie minérale étant colloïdale est fortement adsorbante de sorte que les lavages doivent être faits méthodiquement.

Le résidu est alors placé, avec 250 cc. d'acide nitrique $d = 1,09$, dans une fiole bouchée à l'émeri, et agité pendant cinq heures.

On filtre alors, lave à l'eau chaude et évapore le filtrat. On filtre de nouveau pour éliminer la pellicule colloïdale qui surchargerait le sulfate de baryum, puis on chasse $\text{NO}_3 \text{H}$ par évaporations successives en présence de ClH. On dose ensuite, à la façon habituelle, SO_4^{--} au chlorure de baryum et Fe^{+++} au Ti Cl_3 . (Cette dernière détermination n'étant qu'une vérification.)

Résultats.

Les schistes A et B ont été soumis au dosage de la pyrite.

Schiste A :

Poids de SO_4Ba :

$$177, 179, 178 \text{ mgr.} \quad (178)$$

Poids de fer :

$$21,2, 22,0, 21,8 \text{ mgr.} \quad (21,7)$$

Rapport :

$$\frac{\text{Fe}}{\text{S}_2} = \frac{2 \times 21,7 \times 32,06}{178 \times 0,1373 \times 55,84} = 1,02$$

soit un excès de fer de 2 %.

Rapporté au schiste A, SO_4Ba représente :

$$\frac{100}{2} \times 0,1373 \times 0,178 = 1,22 \% \text{ de soufre pyritique,}$$

soit :

$$1,22 \times \frac{\text{Fe S}_2}{\text{S}_2} = 2,30 \text{ \% de pyrite.}$$

Schiste B :

Poids de SO_4Ba :

$$500, 506, 508 \text{ mgr.} \quad (507)$$

Poids de fer :

$$61,0, 61,3, 61,5 \text{ mgr.} \quad (61,3)$$

Rapport :

$$\frac{\text{Fe}}{\text{S}_2} = \frac{2 \times 61,3 \times 32,06}{507 \times 0,1373 \times 55,84} = 4,01$$

soit un excès de fer de 1 %.

Soufre pyritique % :

$$\frac{100}{2} \times 0,1373 \times 507 = 3,48$$

soit :

$$\text{Pyrite \%} = 3,48 \times \frac{\text{Fe S}_2}{\text{S}_2} = 6,56$$

Ces résultats et ceux obtenus pour les schistes C et D sont rassemblés page 50.

SOUFRE ORGANIQUE

Connaissant le soufre total, et la fraction de celui-ci qui est engagée dans des combinaisons minérales, on pourrait facilement déduire, comme l'a fait HARDING, la valeur du soufre organique. Mais on n'obtiendrait ainsi que la valeur rapportée au schiste brut et non à la matière organique, ce qui est essentiel.

Or, on le verra plus loin, les méthodes indirectes (extractions aux solvants) pour la détermination du soufre organique se sont révélées inefficaces. Le seul procédé donnant quelque garantie consiste donc à doser le soufre dans la matière organique, directement, après l'avoir isolée.

*Partie
organique
des schistes.*

L'évaluation précise de la teneur en matière organique, ou kérogène, des schistes, a fait l'objet de quelques investigations. Pour apprécier le rendement en huiles d'un appareil de distillation, il n'est rien de tel, en effet, que de savoir ce que fournirait une pyrogénéation idéale qui permettrait d'extraire du schiste expérimenté tout le combustible qu'il renferme.

Or, jusqu'à présent, cette détermination n'a pas été réalisée et a même été jugée impossible par certains auteurs ⁽⁴⁾. A défaut de mieux, on se réfère, pour calculer le rendement d'une installation de pyrogénéation, à une méthode de distillation standard, utilisant un appareil donné, dans des conditions bien déterminées. La plupart

des laboratoires d'analyse indiquent, comme teneur d'un schiste, en huiles, le rendement trouvé à l'aide de la cornue d'aluminium de Fischer. Or, il ne semble y avoir que des rapports très lointains entre les chiffres fournis par ce procédé et, d'une part, ceux qu'on obtient industriellement, et, d'autre part, ceux que permet de prévoir le dosage de la matière organique.

Le rendement à la distillation d'un schiste donné est extrêmement variable. Il est, en effet, fonction non seulement de la quantité de kérogène inclus dans le schiste, mais encore de la nature de celui-ci, de la nature de la partie minérale, de la vitesse et du mode de chauffage, des dimensions de l'appareil, etc... C'est ainsi que, pour le schiste B, l'appareil de Fischer donne 5,0 % d'huiles, alors qu'une distillation industrielle en fournit jusqu'à 8 %. Ce schiste renferme 11,2 % de matières organiques.

Une bonne partie des progrès de la technologie de l'industrie des schistes doit tendre vers l'amélioration du rendement en huiles. Il est donc intéressant au premier degré de connaître et d'étudier la matière organique dont la pyrogénéation fournira les huiles. Nous nous sommes efforcé de l'isoler quantitativement et de déterminer sa richesse exacte en soufre. Une étude plus approfondie de cette substance, permettant de déduire les meilleures conditions de distillation, serait souhaitable.

Bibliographie.

La plupart des auteurs ont négligé la question du soufre organique et personne, à notre connaissance, ne s'est occupé de la teneur en soufre du kérogène.

Cette valeur présente pourtant un réel intérêt étant donnée l'importance capitale de la richesse en soufre des huiles recueillies. On ne peut, en effet, nier que cette dernière ne soit étroitement liée à la sulfuration de la matière

organique d'où les huiles sont issues. Le problème du soufre, vital pour de nombreuses concessions, ne peut être abordé scientifiquement que si on connaît, d'avance, les différentes origines du soufre des huiles et leurs importances relatives.

Ainsi que nous le montrerons dans le chapitre suivant, les recherches de Mc. KEE et GODWIN ⁽⁵⁾ qui ont étudié les phénomènes thermiques qui se produisent au cours du chauffage des schistes, correspondent au schiste lui-même, et non à la matière organique seule, que ces auteurs pensaient ainsi étudier. La réaction de la matière organique sur la pyrite peut, en effet, apporter des erreurs grossières et faire tirer des conclusions que la pratique ne vérifierait pas.

Ce travail mis à part, aucune systématique n'a pu être faite sur le kérogène lui-même, car personne n'a réussi à l'isoler suffisamment dépourvu de cendres. Il est à remarquer qu'aucun des auteurs qui ont tenté la séparation de la partie organique, n'ait songé à la dissolution de la pyrite.

La méthode généralement employée pour la dissolution des cendres est l'attaque fluorhydrique. Ce principe a été appliqué par Mc. KEE et GODWIN ⁽⁵⁾, qui disent n'avoir pu descendre en dessous de 15 % de cendres, par NARBUTT ⁽⁴⁾, qui n'a pu obtenir le kérogène pur, et, plus récemment, par BARLOT ⁽⁶⁾. D'ailleurs, contrairement aux autres chercheurs, ce dernier, dans l'exposé qu'il a fait de sa méthode, ignore l'action d'un acide fort après l'attaque fluorhydrique. Il opère à 50°, en présence de 1 % de SO_4H_2 . Or, FH donne, avec les argiles du schiste, des fluosels, cryolithes du type $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{HF}$, insolubles même en présence de SO_4H_2 à 1 %. Ces composés, très insolubles, sont extrêmement résistants à l'action des acides, même

concentrés; ce n'est qu'en insistant qu'on peut parvenir à les décomposer.

Remarquons, de plus, que l'analyse élémentaire de la matière organique, renfermant encore des cendres, et notamment FeS_2 , ne peut se faire par les méthodes courantes. Les chiffres donnés par BARLOT sont donc nécessairement erronés.

Recherches personnelles.

1^o Action des solvants.

Bien des chercheurs ont étudié l'action des solvants usuels sur les schistes, en vue, surtout, de l'application possible à l'extraction des huiles. A ce point de vue, les schistes se comportent très différemment suivant leur origine et leur âge. La nature du solvant a également une importance essentielle. Or, l'extraction la plus favorable ne dépasse jamais 15 % par rapport à la matière organique. Le plus souvent, elle n'est que de 1 à 2 %, de sorte que, même à l'échelle du laboratoire, elle n'est pas intéressante.

Les solvants expérimentés sont ceux qui ont été appliqués à l'étude des charbons : phénols, bases pyridiques, quinoléiques, carbures aromatiques, essences de schistes, éther de pétrole, alcool éthylique, éther, SO_2 liquide, SeOCl_2 , etc. ⁽³⁾.

Les solvants neutres n'ont, sur les schistes, comme sur les charbons d'ailleurs, qu'une action extrêmement réduite. Ils ne permettent guère d'extraire plus de 0,6 % de produit.

Les phénols et, surtout, les bases pyridiques, réagissent beaucoup plus énergiquement. L'extrait peut atteindre 15 %. Malheureusement, tout porte à croire qu'ils désorganisent profondément les molécules initiales. Aussi, est-il

à peu près impossible d'extrapoler à la masse de la matière organique les résultats fournis par l'étude des extraits.

Néanmoins, à titre indicatif, nous avons étudié l'action, sur nos schistes, du cyclohexanol — qui a été employé avec succès dans le cas des charbons — et du phénol.

*Action
du
cyclohexanol.*

25 gr. de schiste A, séché dans le vide, sont extraits au soxhlet, par 100 gr. de cyclohexanol pur. L'extraction dure trois heures après quoi le liquide s'écoule, incolore.

La température du schiste était 145°. On n'observe aucun dégagement gazeux. Le liquide d'extraction, filtré, a une belle couleur verte, fluorescente. Il est alors soumis à une distillation fractionnée. Sur 90 gr. de produit, il en passe 88 à 157° (ébullition du cyclohexanol). Il reste 2 gr. d'une huile qui semble être principalement constituée par du cyclohexanol. Portée au bain de paraffine, à 170°, elle est réduite à 90 mgr. mais ne renferme alors plus de solvant.

L'extrait fourni par le cyclohexanol est ainsi de :

$$\frac{0,09}{25} = 0,36 \% \text{ du schiste brut,}$$

soit :

$$\frac{0,09}{25 \times \frac{7,7}{100}} = 4,7 \%$$

par rapport à la fraction organique du schiste.

Le soufre a été dosé dans le cyclohexanol recueilli, ainsi que dans le résidu (2 gr.) de la distillation. On trouve, ainsi :

Cyclohexanol utilisé . . . S % = 0,002

Cyclohexanol recueilli . . . S % = 0,004

Queue de distillation. . . S % = 0,100

L'évaporation du solvant porte vraisemblablement le soufre à 2 %, dans l'extrait.

*Action
du phénol.*

Nous avons effectué l'extraction du schiste, d'une part au moyen d'un bain de phénol bouillant (comme le préconise HARDING ⁽²⁾) et, d'autre part, à l'aide de l'appareil Soxhlet afin de comparer les résultats.

Dans la première expérience, on traite 200 gr. de schiste séché dans le vide, par 400 gr. de phénol pur, dans un ballon de 1 litre rodé et surmonté d'un réfrigérant. Le chauffage est assuré par un bain de paraffine.

L'ébullition du phénol est maintenue dix heures, après quoi on filtre, sur essoreuse, le contenu encore chaud (60°) du ballon.

Le phénol recueilli est alors distillé. On recueille :

Avant 180° : 1 gr. d'eau.

A 180° : 350 gr. de phénol parfaitement blanc.

Entre 180-185° : 5 gr. de phénol un peu rouge.

Résidu : 4 gr. encore riche en phénol.

Les dosages du soufre dans ces fractions donnent les chiffres suivants :

Phénol utilisé. S % = 0,000

Phénol recueilli (180°) . . . S % = 0,000

Fraction 180-185° S % = 0,004

Résidu S % = 0,70

Ce résidu, placé au bain de paraffine, à 190°, perd tout le phénol qu'il renfermait. Il est réduit à 1,6 gr. et renferme alors : 1,75 % de soufre.

L'extraction méthodique a été faite dans un appareil Soxhlet, en Pyrex, et complètement rodé. 300 gr. de schiste sont ainsi extraits au moyen de 250 gr. de phénol. La température du schiste s'élève à 160° et, après cinq heures

de marche, l'extraction est terminée. Le phénol est alors distillé et donne un résidu noir, visqueux, complètement dépourvu d'odeur de phénol et pesant 2,6 gr., soit :

$$-\frac{2,6}{300} \times \frac{7,7}{100} = 11,8 \%$$

de la fraction organique du schiste.

Ce résidu possède l'odeur caractéristique des bitumes. Sa teneur en soufre s'élève à 1,795 %.

Remarquons qu'au point de vue des résultats, les deux modes d'extraction sont à peu près semblables, ce qui est probablement dû à la grande quantité de phénol que le bain de solvant oblige à employer, en face du poids de schiste traité. Ce procédé, d'ailleurs, porte le schiste à une température supérieure (180°, au lieu de 160 avec le Soxhlet).

Les nombreuses études que l'extraction des charbons aux solvants a suscitées montrent qu'on ne peut pas en tirer de conclusion solide quant à la nature bitumineuse de la matière préexistante. Les phénols « peptisent » plutôt qu'ils ne dissolvent physiquement.

Quoi qu'il en soit, la teneur élevée en soufre des extraits permet déjà de penser que la matière organique est, elle-même, riche en soufre.

2° Isolement de la partie organique.

L'examen microscopique du schiste ne révèle pas de particules séparées de matière organique. Celle-ci, au contraire, semble imprégner la roche, à laquelle elle est solidement liée. On ne peut donc tenter de séparer les cendres par voie physique. Il faut alors absolument passer par la dissolution chimique, procédé d'ailleurs courant.

Or, les principaux constituants de la partie minérale sont faciles à déceler. Comme ceux de tout le bassin, les schistes bitumineux utilisés dans notre étude étaient très calcaires. L'attaque à l'acide chlorhydrique qui produit une vive effervescence, solubilise, de plus, beaucoup de fer, provenant vraisemblablement de l'attaque d'un carbonate de ce métal. A côté du gypse et de la pyrite dont nous avons parlé, on peut reconnaître une argile, du type kaolinique ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), inattaquable par l'acide chlorhydrique bouillant, ainsi que quelques cristaux de quartz.

Problème.

Telle est la partie minérale. On voit que le problème de sa suppression est surtout difficile à cause de l'argile.

Pour éliminer ce corps, il est indispensable d'utiliser l'acide fluorhydrique. On ne peut, en effet, songer, soit à une attaque alcaline qui solubiliserait la matière organique, soit à une cuisson préalable qui transformerait le kaolin en corps anhydre attaquable.

Malheureusement, l'acide fluorhydrique provoque la précipitation de Ca F_2 , et de cryolithes insolubles, dont la décomposition ne peut se faire que péniblement. Quand on analyse une argile, on fait suivre le traitement fluorhydrique d'une attaque sulfurique, aux fumées blanches. La décomposition des complexes fluorés se fait ainsi relativement vite.

Mais on ne peut évidemment appliquer cette méthode à notre cas, la matière organique ne résistant pas à de tels traitements. Nous avons donc été amené à rechercher un moyen nous permettant de décomposer les cryolithes, tout en laissant intacte la matière organique.

La première idée qui nous soit venue à l'esprit est celle de l'emploi de l'acide perchlorique dilué. On sait, en

effet, que cet acide ne possède d'action oxydante que dès que sa concentration dépasse 65 %. Or, nous avons remarqué que l'acide à 20 %, à 140°, solubilise les cryolithes, facilement, mais sans les décomposer. Malheureusement, l'acide finit toujours par se concentrer et, arrivé à la teneur azéotrope, il forme un mélange explosif avec la matière organique.

Nous sommes finalement revenu à l'emploi de l'acide chlorhydrique comme l'avaient fait les autres investigateurs. Bien que ce fait soit généralement peu connu, ClH attaque les complexes fluorés *fraîchement précipités* et en solubilise une partie sans les décomposer. Mais, comme cet acide ne permet guère d'opérer au-dessus de 90° (alors que ClO_4H permet d'atteindre 140°) son action est très lente et nécessite par conséquent d'être maintenue longtemps pour être totale.

Ceci est probablement une des raisons de l'insuccès de nos prédécesseurs. D'ailleurs, en utilisant, comme ils l'ont fait, exclusivement FH et ClH , la pyrite n'est pas attaquée du tout, et le quartz difficilement, à moins que sa finesse soit suffisante. Il faut donc prolonger l'attaque fluorhydrique jusqu'à ce que le microscope ne permette plus d'en déceler la présence.

*Méthode
expérimentale.*

Partant de ces considérations, nous opérons de la façon suivante (Exemple : schiste A) :

100 gr. de schiste pulvérisé et passé au tamis 200 sont d'abord traités au bain-marie par un excès de ClH $\frac{1}{1}$.

On solubilise ainsi les carbonates et le gypse. Après décantation, on traite de nouveau le résidu par ClH afin de chasser les sels de fer adsorbés par l'argile et on lave abondamment à l'eau chaude pour éliminer

toute trace d'ions Cl^- . La perte de poids atteint alors 45,2 %.

Le résidu est ensuite placé dans une capsule d'argent dans laquelle on verse, avec précautions, l'acide fluorhydrique concentré (40 %). Il se produit un violent dégagement de chaleur. On porte la capsule une heure au bain-marie, on filtre et lave à l'eau chaude. On élimine ainsi la majeure partie de la matière minérale restante. Quant au fluorure d'argent, formé par l'attaque de la capsule, il est soluble et doit être complètement enlevé par lavage à l'eau chaude.

Le contenu du filtre ne représente plus que 25 gr. environ de substance. Il est placé dans une grande capsule de platine et est de nouveau soumis à l'action de FH , au bain-marie pendant plusieurs heures. Cette attaque a pour but de dissoudre le quartz dont on constate la disparition graduelle au microscope polarisant.

On procède ensuite à une série d'évaporations, au bain-marie, en présence d'acide chlorhydrique concentré, afin de décomposer les fluosels. L'action de l'acide doit être maintenue quarante heures environ. On peut, d'ailleurs, suivre commodément la disparition des cendres de la façon suivante : on prélève un essai qu'on lave rapidement à l'eau et filtre. On le place ensuite au contact de $\text{NO}_3\text{H} \frac{1}{3}$, et porte à l'ébullition. La dissolution de la pyrite est instantanée. On lave à l'eau bouillante et évalue ensuite les cendres. Lorsqu'il n'en reste que très peu, elles sont extrêmement poreuses et divisées, ce qu'on remarque à leur aptitude à être déplacées par le moindre courant d'air.

Le résidu des attaques FH et ClH , lavé à fond et séché dans le vide, ne représente plus que 9,9 % du schiste

brut. Il ne renferme, à côté de la matière organique, que la pyrite et des traces d'autres matières minérales.

Élimination de la pyrite.

Dans toutes les opérations précédentes, la pyrite demeure complètement inaltérée. En effet, les filtrats des attaques chlorhydriques sont complètement dépourvus d'ions SO_4^{---} ou Fe^{+++} . Le résidu obtenu précédemment présente de nombreuses facettes brillantes de pyrite. Aussi est-il indispensable d'éliminer ce corps, si on veut faire un dosage ultérieur correct du soufre organique.

L'élimination de la pyrite en présence de matière organique est délicate si on veut laisser cette dernière intacte. C'est vers les procédés physiques qu'on incline en premier lieu, pour cette opération. Comme nous le montrerons plus loin, la séparation physique de la pyrite d'avec le schiste brut nous a paru impossible à cause de la grande dispersion de celle-ci dans la masse. Or, dans le résidu des attaques ClH et FH, la pyrite se trouve concentrée dix fois et n'est plus enrobée dans une gangue siliceuse. Malheureusement, la matière organique y adhère fortement. Aussi, soit par flottage, soit par centrifugation dans une liqueur lourde, n'avons-nous pu obtenir une séparation suffisante. On est donc obligé de revenir aux méthodes chimiques, c'est-à-dire à celle que nous avons décrite : l'action de NO_3H $d = 1,09$, pendant cinq heures.

Le résidu de cette attaque est séché dans le vide phosphorique. Il représente 7,7 gr. d'une poudre brune, impalpable et extrêmement légère.

Les cendres, dosées par combustion de 2 gr., au moufle, pèsent 5,2 mgr. (soit 0,26 %). Elles sont très légèrement ferrugineuses (moins de 1 mgr. de fer, dosé au

chlorure titaneux). Il ne restait donc que des traces de pyrite dans la matière organique. Le dosage du soufre, effectué à la bombe, indique une valeur de 4,05 %. Les analyses des autres schistes sont groupées plus loin.

Discussion.

Cette séparation de la matière organique n'a pas eu d'autre but que de permettre une détermination précise du véritable « soufre organique ».

Il est probable qu'au point de vue physique la partie organique isolée n'est pas semblable à celle du schiste non traité. On ne pourrait donc déduire de conclusion irréprochable de son étude chimique (teneur en bitumes, distillation, par exemple).

Mais nous pensons que la constitution élémentaire est restée sensiblement la même, c'est-à-dire qu'on peut faire un dosage de soufre organique donnant une valeur différant très peu de la valeur réelle.

En effet, seul, le traitement nitrique semble devoir altérer la matière organique. La couleur de celle-ci change un peu au cours de l'attaque. Or, nous avons déjà dit qu'il n'y avait pas de solubilisation de soufre organique dans l'attaque nitrique. De plus, si on suit, en fonction du temps, l'augmentation du poids de la matière organique dépyritée, placée au contact de l'acide nitrique de $d = 1,09$, on voit qu'il est de 4/1.000 après un temps six fois plus long que le temps d'attaque, soit trente-six heures. Au bout de deux cents heures, cependant, l'attaque est très nette. Il y a solubilisation de soufre organique (2 %).

On voit qu'il est logique d'admettre que, dans les conditions dans lesquelles nous opérons, le « soufre organique » que nous dosons correspond à sa valeur réelle.

CONCLUSIONS

Au cours de ces recherches, nous avons pu doser, avec précision, les différentes formes sous lesquelles le soufre préexiste dans les schistes. Nous avons réussi à en isoler la partie organique et à la doser, très approximativement. On peut ainsi déterminer exactement le rendement théorique maximum des distillations.

Les chiffres trouvés pour le schiste A sont groupés dans le tableau ci-dessous.

Humidité.	1,82
Perte à ClH	45,20
Pyrite %.	2,30
Argiles et quartz (différence).	43,98
Matière organique.	7,70
Soufre total	1,87
% du soufre sous forme de sulfates	12,60
% du soufre sous forme de pyrite	65,30
% du soufre sous forme minérale (somme)	77,90
% du soufre sous forme organique.	22,10
% de soufre dans le kérogène	4,05
Extrait au cyclohexanol.	0,36
Extrait au phénol.	0,87
Teneur en soufre de ces extraits	1,80

D'autre part, les analyses des schistes A, B, C, D, relatives au soufre et à la matière organique, sont données dans le tableau ci-dessous.

SCHISTES	PYRITE °.	SOUFRE			MATIÈRE ORGANIQUE		
		Total	Pyritique	Organique	En % du schiste	Richesse en soufre	Cendres
A	2,30	1,87	1,22	0,30	7,7	4,05	0,26
B	6,56	4,20	3,48	0,46	11,2	4,14	0,54
C	2,70	2,16	1,43	0,35	9,3	3,81	0,18
D	4,55	3,42	2,41	0,36	10,3	3,50	0,18

Les schistes expérimentés sont donc relativement pauvres en matière organique. De plus, celle-ci paraît très sulfurée, ce qui permet d'entrevoir la série de difficultés inhérentes à la désulfuration des produits obtenus.

Le comportement de l'élément soufre, contenu dans la partie organique, et dans le schiste en général, fera l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

1. PARR et POWELL. — *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 1077. (1920).
 2. HARDING. — *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 164. (1928).
— *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 731. (1926).
— *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 818. (1929).
 3. BLOM. — *Brennst. Chem.*, **10**, 307. (1929).
 4. NARBUTT. — *Zeit. Angew. Chem.*, **35**, 238. (1922).
 5. MC KEE et GODWIN. — *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 343. (1923).
 6. BARLOT. — *C. R.*, **196**, 1116. (1933).
-

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DISTILLATION DU SCHISTE AU POINT DE VUE SULFURATION

But.

Nos précédentes recherches nous ont permis de fixer les différentes formes sous lesquelles préexiste le soufre dans les schistes. Que devient cet élément au cours de la distillation?

Durant cette opération, qu'elle soit sèche ou faite dans un violent courant de vapeur d'eau, il se dégage une forte quantité d'hydrogène sulfuré. On sait, de plus, qu'en général le coke retient une bonne partie du soufre du combustible dont il est issu.

Or, la matière organique de nos schistes, dont nous avons déterminé sans ambiguïté la richesse en soufre de 4 %, donne, par distillation industrielle normale, une huile renfermant également 4 % environ de soufre, malgré les pertes que nous venons de signaler. Manifestement, il y a donc une cause de sulfuration, extérieure à la matière organique. Il est donc intéressant de rechercher ce que devient le soufre au cours de la distillation, et de déterminer les causes et l'importance de cette sulfuration secondaire.

Afin de diviser la question, nous avons recherché d'abord quels sont les constituants du schiste, qui peuvent influencer la sulfuration de l'huile finale, puis nous en avons étudié le comportement au cours des phases de la distillation. Ceci nous a permis d'avancer une théorie de la sulfuration de l'huile; nous l'avons ensuite appliquée à l'examen du rôle joué par la vapeur d'eau et autres facteurs de la distillation industrielle.

Nous avons également effectué quelques distillations particulières qui nous ont permis d'élucider un peu la nature même de la matière organique.

EXAMEN DES DIFFÉRENTS CONSTITUANTS

Matière organique.

Telle que nous l'avons isolée, la partie organique de nos schistes se présente sous la forme d'une poudre brune, impalpable, au toucher très gras. Sa légèreté apparente s'explique par sa séparation d'avec le substratum solide qu'elle imprégnait. (Elle est aussi probablement très poreuse.) Examinée au microscope, elle apparaît complètement amorphe et informe. Nous n'avons pu, comme l'avait fait BARLOT ⁽¹⁾, y trouver des restes fossiles. (Ce fait est, peut-être, dû à la pulvérisation poussée que nécessite l'attaque complète du schiste quartzeux.)

Au point de vue chimique, ses caractéristiques principales sont :

- a) Sa richesse en constituants non saturés;
- b) Sa richesse en soufre.

Notons, en passant, l'absence probable d'azote et d'oxygène, que nous déduisons de l'absence quasi totale de ces éléments dans l'huile brute (Phénols = 0. Bases : < 1 °/o).

La présence de constituants non saturés a été mentionnée par tous les auteurs qui ont étudié la matière organique des schistes (2-4). Celle-ci, en effet, est un peu soluble dans SO₂ liquide et produit des réactions d'addition violentes, avec les halogènes notamment (4).

Nous avons vérifié qu'elle se dissout dans l'acide

sulfurique concentré, en donnant une solution colloïdale noire, qui ne tarde pas à réduire l'excès d'acide en SO_2 .

Ce pouvoir réducteur, qu'on ne rencontre que parmi les carbures très insaturés, se manifeste également dans l'attaque par NO_3H dilué (1/3). Celui-ci est réduit en vapeurs nitreuses à chaud, malgré la faible concentration à laquelle il est employé. A froid, d'ailleurs, la réaction a lieu également, mais elle est beaucoup plus lente.

Sans approfondir davantage cette question dont d'autres auteurs se sont occupés, nous pouvons déduire, *a priori*, avec ROBERTSON ⁽⁵⁾, que le rendement en huiles de la pyrogénéation sèche de la matière organique ne sera pas quantitatif : la carbonisation transformant les molécules très complexes et non saturées, en molécules plus légères et plus saturées, il faut nécessairement qu'il reste d'autant plus de coke que le combustible initial était plus riche en carbone.

La teneur en soufre de la matière organique est voisine de 4 %. Cette teneur élevée s'explique aussi bien par l'une ou l'autre des théories qu'on a émises sur la formation des schistes dits « bitumineux ». La chimie de molécules aussi complexes que celles de cette matière organique n'existe pas. Aussi, nous est-il impossible de savoir sous quelles formes y est engagé le soufre. L'extraction aux solvants nous permet seulement de dire qu'il n'y est pas à l'état natif.

Pyrite.

A priori, déjà, il semble que la pyrite du schiste soit responsable, pour une part au moins, de la sulfuration de l'huile finale. C'est pourquoi nous l'avons étudiée spécialement.

Les examens macroscopique et microscopique de nos

schistes révèlent l'existence de la pyrite sous deux formes, bien qu'aucune séparation très nette n'existe entre elles. On trouve, en effet :

a) De la pyrite massive, en morceaux pouvant peser plusieurs grammes, non rayonnée, brillante. Elle se sépare en général très facilement de la gangue. Plus dure que celle-ci, elle s'en détache par broyage. Au point de vue chimique, à finesse égale, elle ne semble pas se distinguer de l'autre. Par rapport à celle-ci, elle apparaît, au premier examen déjà, en minorité.

b) De la pyrite finement divisée, brillante dans le champ du microscope, où elle apparaît intimement mélangée à la gangue. Ainsi que l'examen au microscope permet de le prévoir, et que nous l'avons vérifié expérimentalement, cette forme de pyrite est la plus importante. Intimement mélangée à la matière organique, elle se trouve dans les meilleures conditions pour réagir sur elle. Elle représente d'ailleurs la majeure partie de la pyrite totale (85 % environ).

Matière minérale.

En dehors de la pyrite, que nous avons classée à part, la matière minérale de nos schistes est essentiellement constituée par une argile kaolinique. Notons la présence de sels de fer — carbonates probablement — et de sels de calcium, carbonate et sulfate. L'existence de ces corps a été envisagée dans le précédent chapitre.

Le soufre que renferme la partie minérale est sous forme de gypse : $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Il ne peut entrer en réaction (réduction sous forme de SCa donnant SH_2) qu'à des températures plus élevées que celles auxquelles se fait la pyrogénéation des schistes. Nous n'en tiendrons donc pas compte.

COMPORTEMENT DES DIFFÉRENTS CONSTITUANTS AU COURS DE LA PYROGÉNATION

Matière organique.

La pyrogénéation de tout combustible solide conduit à la formation de gaz, de liquides, et de coke. Dans le cas d'un combustible sulfuré, on trouve toujours, en proportions variables, du soufre dans ces trois phases. Le kérogène des schistes n'échappe pas à cette loi tout à fait générale.

*Genèse
des produits
sulfurés.*

Dans ce qui suit, nous ne nous occuperons que de l'élément soufre que renferme la matière organique, afin d'expliquer la genèse des produits sulfurés de l'huile.

Pour atteindre ce but, nous ne pouvons mieux faire que de rappeler les réactions qui ont lieu au cours de la carbonisation des charbons, et de raisonner ensuite par analogie dans le cas de la pyrogénéation des schistes.

Suivant la température à laquelle on effectue la pyrogénéation des charbons, les produits qu'on obtient sont du type « carbures gras » (paraffines et oléfines) et « carbures cyclaniques » (basse température), ou du type « aromatiques » (haute température).

Or, les carbures aromatiques sont les plus stables vis-à-vis de la chaleur. Le premier stade de toute pyrogénéation semble donc être les carbures gras ou cyclaniques,

lesquels se transforment ensuite, si la température est suffisamment élevée, en carbures aromatiques (benzéniques ou naphthaléniques).

Ce cracking des hydrocarbures, donnant comme terme final des carbures cycliques, peut se transposer au cas des dérivés organiques du soufre : *Suivant la température à laquelle on effectue la pyrogénéation, la nature des produits formés change, pour aboutir, vers 500°, aux thiophènes substitués, puis au thiophène (800-900°) seuls composés sulfurés organiques stables aux températures indiquées.* (Nous laissons volontairement de côté les sulfures de carbone SC et S₂C qui sont les produits de la pyrogénéation, aux hautes températures — $t > 1.000^\circ$ — de tout corps renfermant du carbone et du soufre ⁽²²⁾.)

FARAGHER ⁽⁶⁾ a montré, en effet, que le cracking des composés sulfurés (mercaptans et sulfures) est total au-dessus de 400° et conduit à SH₂ et au thiophène, lequel est parfaitement stable au delà de 900°, température à laquelle le benzène lui-même est déjà profondément altéré. Les dérivés substitués du thiophène — de même que les dérivés substitués du benzène ⁽²⁴⁾ — se dédoublent à des températures plus ou moins élevées en thiophène — ou benzène — et une oléfine qui se polymérise ⁽⁷⁾.

Ainsi, quelle que soit la nature des liaisons chimiques du soufre dans la matière organique, le cracking de celle-ci doit nécessairement conduire aux thiophènes puisque la température à laquelle il s'effectue est comprise entre 350 et 600°. D'ailleurs, avant de sortir de la zone de distillation, les gaz sont généralement portés à la température maxima, ce qui achève ce cracking.

Nous aurons, au paragraphe suivant, à revenir sur cette théorie.

Coke.

Quant au coke, on sait que, s'il est produit par distillation sèche, il retient toujours une bonne partie du soufre, fixé suivant un processus encore mal élucidé. WIBAUT ⁽⁸⁾ a montré qu'en moyenne 50 % du soufre d'un charbon restent dans le coke.

Personnellement, nous avons déterminé la richesse en soufre des cokes donnés par les schistes A et D' à la cornue Fischer. Le procédé employé est celui qui a été développé au chapitre précédent : nous avons isolé le coke et y avons dosé le soufre. Les résultats de cette analyse sont condensés dans le tableau ci-dessous :

MATIÈRE ORGANIQUE		HUILES			COKE	
En % du schiste	% desoufre	En % du schiste	Rendement %	% de soufre	En % de schiste	% de soufre
A : 7,7	4,05	3,1	40	4,0	3,9	5,9
D' : 10,3	3,50	4,5	44	1,6	5,3	5,3

Le schiste D' utilisé est le schiste D *dépyrité* ainsi qu'il sera dit plus loin. Alors qu'on ne peut tirer de conclusion des chiffres donnés pour le schiste A, on voit, pour D', que le coke, à lui seul, renferme 75 % du soufre organique total.

(Si on additionne, pour A, les quantités de soufre présentes dans les huiles et le coke, on trouve un chiffre supérieur de 15 % à la quantité totale de soufre organique, bien qu'on ne tienne pas compte du soufre qui se dégage — en quantité importante — sous forme de SH_2 . La cause secondaire de sulfuration apparaît donc clairement.)

Notons encore que dans le cas des distillations industrielles poussées, en présence de vapeur d'eau, le coke résiduel est insignifiant (nous en avons trouvé moins de

1 % dans un cas). Mais cela ne signifie pas que la totalité de la partie organique ait été transformée en huiles. Le coke formé a réagi sur la vapeur d'eau et s'est transformé en un mélange de CO , CO_2 et H_2 . Le soufre qu'il renfermait est passé à l'état de SH_2 , S_2C , COS ⁽⁸⁻⁹⁾.

En résumé, on peut dire qu'au point de vue du soufre, la pyrogénéation de la matière organique doit conduire :

- 1° A SH_2 et COS dans les gaz;
- 2° A des composés thiophéniques dans les huiles;
- 3° A un coke sulfuré.

Pyrite et matière minérale.

En raison de l'importance du rôle joué par la pyrite, le paragraphe suivant lui est intégralement réservé.

Quant au reste de la partie minérale, il renferme des argiles qui perdent leur eau de constitution à des températures différentes. De fait, pendant la distillation du schiste, il part continuellement de l'eau. Celle-ci effectue un entraînement des vapeurs d'huiles, à l'intérieur de la roche pyrogénée, et diminue ainsi le temps de contact, ce qui réduit le cracking et la sulfuration.

Les oxydes de fer présents dans la partie minérale peuvent être des catalyseurs de condensation de SH_2 sur les carbures non saturés de l'huile ⁽¹⁰⁻¹¹⁾.

Notons enfin que le fer ou les oxydes de fer n'ont aucune action sur les thiophènes, même à 650° . Il ne peut donc y avoir de désulfuration par la matière minérale.

ROLE DE LA PYRITE

La pyrite, FeS_2 , possède un atome de soufre faiblement lié. La chaleur la dédouble, suivant l'équilibre :



Dissociation.

La transformation se produit entre 750 et 800°, et elle ne devient mesurable que vers 575° ⁽¹¹⁾. Comme la dissociation se produit à des températures supérieures à

T °C.	P_{S_2} m/m Hg
575	0,75
610	13,50
645	106
685	518

celles où se font les pyrogénations de schistes, certains auteurs ont cru pouvoir en déduire que la pyrite n'avait aucun rôle sulfurant ⁽¹²⁻¹³⁾.

*Synthèse
de thiophènes.*

Or la température à partir de laquelle le soufre peut être arraché à la pyrite est considérablement abaissée si on fait agir un réducteur (hydrocarbure ou métal, par exemple).

C'est ainsi que STEINKOPF réalise la synthèse industrielle du thiophène en faisant réagir l'acétylène sur la pyrite ⁽¹⁴⁾. La réaction marche dès 260° et donne un ren-

dement optimum à 300°. A des températures un peu plus élevées, les oléfines, et les dioléfines surtout, réagissent de la même façon et donnent naissance à des mélanges où on peut caractériser le thiophène et ses homologues. D'autres auteurs ⁽¹⁵⁾ ont par la suite montré qu'à peu près tous les carbures non saturés étaient capables de fixer le soufre de la pyrite, à des températures inférieures à 400°, en donnant le noyau du thiophène, plus ou moins substitué.

Victor MEYER ⁽¹⁶⁾ indique, plus généralement, que *chaque fois qu'on peut former du soufre naissant au contact de carbures non saturés, il y a formation de thiophènes*, à la faveur de la température, d'autant plus basse que le carbone non saturé est moins stable.

Or, les oléfines se trouvent parmi les produits du cracking de la matière organique. Avant de sortir de la roche mère, elles sont en contact avec FeS₂, sur laquelle elles réagissent probablement. *Nous donnons ainsi une explication simple de la genèse d'une partie au moins des thiophènes qu'on trouve dans les huiles de schiste.*

Mais nous devons placer ici une remarque assez importante. Nous disons « thiophènes » (dans ce raisonnement et dans celui du cracking de la matière organique), mais *seulement pour la fraction légère (T. E. < 200°) de l'huile*. Nous ne pouvons, en effet, rien dire de sûr, quant aux fractions plus lourdes. Leur étude est très difficile et peu avancée. Peut-être renferment-elles également le noyau thiophénique plus ou moins alourdi, mais elles renferment ⁽¹⁴⁾ également d'autres produits sulfurés qui se décomposent et donnent SH₂ à leur point d'ébullition (les mercaptans lourds — à partir de C₅ — sont dans ce cas :



A priori, donc, il apparaît déjà que la pyrite est sus-

ceptible de sulfurer fortement l'huile. Les expériences suivantes le démontrent et permettent de calculer approximativement la quantité de soufre apportée globalement à l'huile par la pyrite. Pour établir ces faits, nous avons d'abord étudié la sulfuration directe de la matière organique par la pyrite; puis nous avons effectué la distillation d'un schiste dépourvu de pyrite.

*A) Sulfuration directe de la matière organique
par la pyrite.*

Le schiste distillé, refroidi, puis traité par l'acide chlorhydrique donne un dégagement violent de SH_2 . *Il renferme donc FeS , corps qui ne préexiste pas dans le schiste cru.*

Or, si on chauffe le schiste à des températures croissantes, on remarque que ce départ d'hydrogène sulfuré par acidification se produit quand le schiste a été porté à des températures bien inférieures à celles où on observe le début des dégagements gazeux. Comme FeS_2 ne se dissocie qu'à températures assez élevées, nous avons pensé que la matière organique réduisait la pyrite en se sulfurant. Cette idée n'est, en somme, que l'extrapolation des travaux de STEINKOPF.

Expériences.

Nous avons étudié cette influence *en chauffant le schiste, durant des temps croissants à une température inférieure au début de la distillation.*

Nous avons d'abord déterminé *le seuil de réduction* de la pyrite. Pour cela, nous avons chauffé le schiste séché, pendant deux heures, au bain de sable électrique, à températures croissantes. Nous avons admis, comme seuil, la température à partir de laquelle le schiste, repris par ClH , dégage SH_2 .

Nous avons ainsi trouvé :

Pour le schiste A : 290-300°;

Pour le schiste B : 300-310°.

En-dessous de ces températures, il n'y a aucune réduction, même par chauffage prolongé (quarante-huit heures).

Le schiste D a alors été chauffé à 315° pendant des temps variés. L'échantillon (20 gr.) était disposé dans l'espace annulaire compris entre deux tubes, de façon à réaliser rapidement l'équilibre de température.

Le schiste ainsi traité était alors refroidi puis soumis à l'action des acides FH , ClH et $\text{NO}_3\text{H} \frac{1}{3}$, de façon à isoler la matière organique dans laquelle nous avons, chaque fois, dosé le soufre et les cendres.

Résultats.

Les résultats sont condensés dans le tableau ci-dessous :

ANALYSE de la partie organique	SCHISTE D cru	SCHISTE D CHAUFFÉ A 315° PENDANT :						
		15 minutes	45 minutes	90 minutes	2,5 heures	4 heures	7 heures	48 heures
% mat. org. (corrigé) .	10,3	11,0	11,0	11,0	10,8	10,75	10,7	10,6
% cendres .	0,18	0,17	0,48	0,24	0,21	0,66	0,16	0,23
% soufre. . (S. orga- nique.)	3,50	6,25	6,88	6,93	6,0	5,70	5,60	5,50

Discussion.

La constance du poids de la matière organique prouve qu'elle ne subit aucune perte par chauffage. L'augmentation *initiale* de poids est vraisemblablement due à la fixation de soufre.

Après une heure et demie de chauffage on observe

un léger départ d'hydrogène sulfuré, non accompagné de vapeurs d'essences. Ce courant de SH_2 se maintient à peu près constant pendant quarante-huit heures.

Les chiffres relatifs à la teneur en soufre de la matière organique en fonction du chauffage sont particulièrement éloquents. Ils montrent que *la matière organique réduit la pyrite, à basse température, et fixe autant de soufre qu'elle en contenait déjà*. Au bout de quinze minutes, à 315° , la fixation de soufre est déjà presque totale. Elle procède sans doute beaucoup plus rapidement encore à plus haute température, à la température moyenne de distillation ($500\text{--}550^\circ$) par exemple.

Ainsi donc, **il semble qu'il soit difficile, dans une distillation sèche, même rapide, d'éviter cette profonde sulfuration causée par la pyrite.**

Mais on peut se demander si, dans une distillation industrielle faite en présence d'un courant de vapeur d'eau, le danger est aussi grand.

*Influence
de la
vapeur d'eau.*

Pour le voir, nous avons effectué le chauffage du même schiste, à 320° , dans un courant de vapeur d'eau rapide. On observe un très faible départ de vapeurs d'huiles accompagnées d'un peu d'hydrogène sulfuré. Ces faits, du reste, sont normaux. Mais la faible quantité de SH_2 recueillie, fait penser que la pyrite a réagi sur la matière organique de la même façon qu'en l'absence de vapeur d'eau.

Après une heure de chauffage à $320\text{--}330^\circ$ dans un courant de vapeur d'eau au sein du schiste, le poids de la matière organique est 10,0 %; elle renferme alors 7,12 % de soufre.

Il n'y a donc pratiquement aucun changement. Cela, du reste, était à prévoir, puisque la vapeur d'eau ne réagit pas sur la pyrite à cette température.

A température plus élevée (500°), l'eau attaque la pyrite, mais lentement, tandis que la matière organique réagit énergiquement et rapidement. Ainsi donc, en présence ou en l'absence de vapeur d'eau, les réactions de sulfuration se poursuivent vraisemblablement de la même façon.

Ces expériences montrent le danger que représente la pyrite des schistes. Intimement mélangée, elle réagit aisément et accroît la teneur en soufre de la partie organique. Celle-ci, par pyrogénéation pourra donner une huile deux fois plus sulfurée.

Nous avons ainsi été amené à étudier la séparation de la pyrite avant distillation. Le dosage du soufre dans l'huile obtenue avec un schiste privé de pyrite fixera alors du premier coup l'importance exacte du rôle joué par la pyrite dans la sulfuration de l'huile finale.

B) *Extraction de la pyrite.*

Un certain nombre de propriétés peuvent servir de base à la séparation de la pyrite et du schiste. Par voie physique, ce sont, entre autres : flottage différentiel, différences de densités, paramagnétisme. Par voie chimique : attaquabilité et, surtout, oxydation de la pyrite.

Nous avons d'abord entrepris la séparation physique bien que, *a priori*, nous ayons prévu de grandes difficultés. En effet, l'état de division extrême du mélange, joint à la présence d'une argile toujours plastique s'oppose au succès des méthodes physiques. Celles-ci ont, en effet, toujours pour base essentielle une séparation préalable des constituants au moyen d'une pulvérisation suffisamment poussée. Or, l'examen au microscope d'un schiste passé au tamis 240 montre que les grains renferment tous de la pyrite et du schiste proprement dit.

Séparation par flottage.

On sait que le flottage permet la séparation de certains sulfures et, en particulier, de la pyrite de fer — qu'on déprime de façon permanente par CNK — d'avec d'autres sulfures insensibles à l'action de ce réactif. L'eau mouille mal les sulfures non déprimés, d'où tendance à la flottaison.

Nous avons pensé que, sans l'addition d'un réactif de flottage, la matière organique de nos schistes devait se suffire à elle-même, flotter et entraîner avec elle la gangue qu'elle imprègne. Les agents de flottage sont, en effet, choisis parmi les composés sulfurés (thiocarbaniline, par exemple) et ont, par conséquent, quelque parenté avec la partie organique. Seule, l'intervention d'un agent émulsificateur était nécessaire. Nous avons employé la saponine naturelle.

La pulpe (concentrée) était préalablement préparée par mélange de 50 gr. de schiste pulvérisé, passé au tamis 200, avec 50 cc. d'eau additionnée de saponine et de 1 ‰ de CNK. Cette mixture était placée dans l'appareil représenté par la figure 1. On faisait arriver l'air sous pression en A, sous la plaque filtrante P qui le divise et favorise la formation des films gazeux à la surface des corps flottables. Les mousses étaient recueillies et broyées par filtration.

Au bout d'un certain temps, les mousses ne véhiculent plus de particules solides. A ce moment, il ne reste plus, dans l'appareil, qu'un résidu constitué par de la pyrite grossière, brillante, probablement celle provenant de la pulvérisation des morceaux.

Les mousses, filtrées laissent un résidu qui, dans le champ du microscope se présente de la même façon que

le schiste initial. La pyrite y apparaît aussi abondante. Le dosage indique 1,96 % de pyrite, contre 2,30 % dans le schiste cru. Cette baisse, de 15 %, n'est pas accrue si on effectue une nouvelle opération ou si on déprime fortement la pyrite en la plaçant dans une solution à 1 % de CNK pendant une heure.

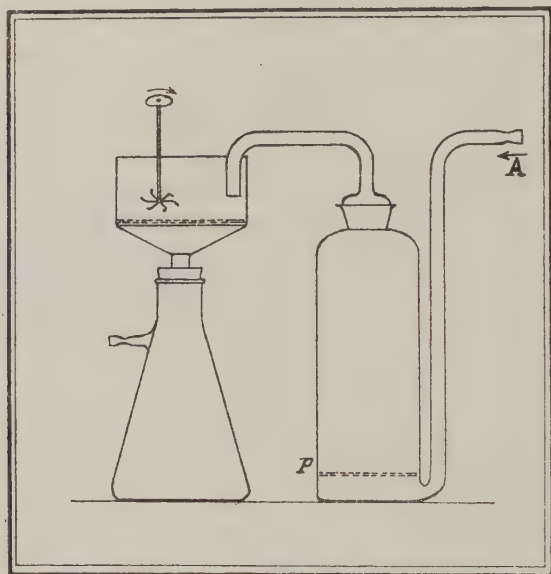


Figure 1.

Non séparée préalablement de la gangue, la pyrite flotte avec elle, celle-ci étant entraînée par la partie organique qu'elle renferme.

Séparation par lévigation, centrifugation, bac à piston, triages aérodynamique et magnétique.

Comme la méthode précédente, ces procédés ne donnent de bons résultats que si on pulvérise suffisamment la

matière. Or, après séchage, le schiste reprend rapidement de l'eau de sorte qu'il est pratiquement impossible de les pulvériser plus finement que le tamis 240. A ce degré de finesse, la pyrite et la gangue ne sont pas du tout séparées, de sorte qu'aucun des procédés mentionnés ci-dessus ne permet de descendre en-dessous de 1,94 % de pyrite.

La lévigation, basée sur l'entraînement de l'argile dans un courant d'eau, donne une partie entraînée à 1,96 % de FeS_2 .

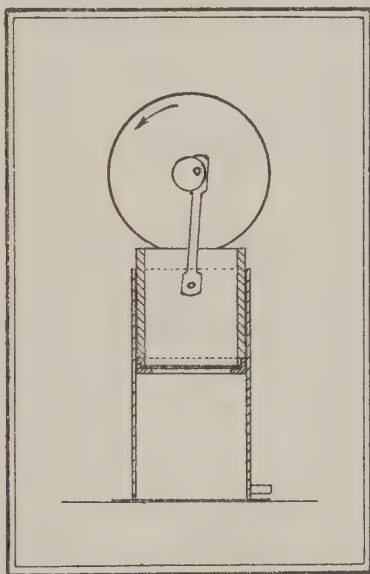


Figure 2.

Le bac à piston, réalisé au laboratoire à l'aide de l'appareil ci-dessus (fig. 2), fournit une « lavée » à 1,94 % de FeS_2 . Un nouveau traitement n'abaisse pas cette teneur.

Le triage électromagnétique est extrêmement pénible. C'est ainsi qu'un puissant appareil industriel n'a permis la séparation que de 50 mgr. de FeS_2 , au cours du traite-

ment de 2 kg. de schiste. La centrifugation ne donne que des résultats insignifiants si elle n'est pas combinée à une liqueur lourde. Dans le cas du bromoforme, on atteint 1,90 % dans la fraction légère.

Les méthodes d'analyse immédiate ne séparent donc que 15 % de pyrite qui ne se trouve pas mélangée intimement au schiste. Nous avons déterminé le rôle de cette pyrite en effectuant la distillation du schiste flotté. Nous n'avons trouvé aucun changement, tant dans la marche de la pyrogénéation (dégagement de SH_2) que dans la teneur en soufre de l'huile recueillie (4,0 dans les deux cas).

Comme nous le pensions, cette pyrite ne joue donc aucun rôle dans la distillation.

Séparation par voie chimique.

Oxydation.

On sait que la pyrite des charbons s'oxyde aisément à l'air. Lors du stockage, elle peut même produire, par son oxydation, un échauffement du charbon qui s'enflamme alors spontanément.

On pouvait penser que, étant donné son état de division extrême, la pyrite de nos schistes devait s'oxyder aussi très facilement. Malheureusement, il n'en est rien; elle résiste remarquablement à l'oxydation, ainsi que le montrent les expériences suivantes.

Oxydation par l'air.

Si on fait passer un courant d'air dans de l'eau tenant en suspension de la pyrite finement broyée, on observe, au bout d'un certain temps, que l'eau est devenue fortement acide. La pyrite est passée à l'état de $(\text{SO}_4)_3 \text{Fe}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$.

Or, dans les mêmes conditions, nos schistes ne donnent rigoureusement rien, même après un mois (à 30°). On n'observe pas davantage d'oxydation avec du schiste préalablement privé de ses carbonates qui pourraient neutraliser l'acidité formée.

A chaud, à 180°, un courant d'air humide entraîne un peu de SO_2 . Si on imprègne le schiste d'un catalyseur d'oxydation (1 ‰ V_2O_5), ce départ devient plus important. Mais, alors que le schiste renfermait encore 1,57 % de pyrite (contre 1,87 initialement), le rendement en huile tombait de 3,6 à 0,80 %. C'est-à-dire que la matière organique s'était oxydée principalement.

Nous avons donc délaissé l'air pour expérimenter, sans plus de succès d'ailleurs, toute une série d'oxydants en milieu aqueux.

*Action
des oxydants.*

Nous avons essayé d'oxyder la pyrite au moyen : d'eau de Javel, d'eau oxygénée en milieu acide ou alcalin, de persulfate d'ammoniaque, permanganate, de chlorure de cuivre, sulfate ferrique (procédé du Rio-Pinto), etc..., sans résultat appréciable.

Tous ces essais ont permis de constater une baisse continue du soufre pyritique, mais extrêmement lente. Ainsi, après sept mois d'action à froid, une solution à 10 % de persulfate d'ammoniaque ou de sulfate ferrique laisse encore près de 50 % de pyrite inattaquée. Qu'il nous suffise de répéter que *la même pyrite résiste pendant plusieurs semaines à l'action de l'acide chlorhydrique brômé à 60°*. Dans un schiste stocké trois ans dans l'air humide d'un puits de sondage, nous n'avons trouvé aucune baisse du soufre pyritique. D'ailleurs, tout porte à croire qu'après l'action des oxydants que nous avons employés, la matière organique était profondément altérée.

Or, l'application des procédés que nous avons mis en œuvre a permis à certains auteurs d'observer des baisses rapides de la pyrite, dans les charbons ⁽¹⁸⁻¹⁹⁾. Nous avons là un exemple frappant des différences qu'on peut observer entre des échantillons naturels du même corps.

*Séparation
par l'acide
nitrique 1/3.*

Contrairement aux réactifs précédents, l'acide azotique dilué ($d = 1,09$) dissout facilement la pyrite pulvérisée. Nous avons vu que l'attaque est complète en six heures, à froid, et que l'action sur la partie organique est pratiquement nulle pendant ce temps. Nous avons donc pensé utiliser ce réactif pour effectuer la séparation de la pyrite.

Toutefois, nous avons montré, dans le chapitre précédent, que cet emploi devait être judicieusement effectué. A chaud, notamment, il y a une action très nette, sur la partie organique. C'est ainsi qu'au bout de trois heures, à 90°, 25 % de la matière organique sont solubilisés. Après cinquante heures, dans les mêmes conditions, il ne reste plus que 40 % d'un résidu organique profondément nitré. Le rendement à la distillation baisse considérablement, et l'huile renferme des produits nitrés.

La réaction n'est pas auto-catalytique. Elle cesse bientôt si on ne met, au contact du schiste, qu'une quantité trop faible d'acide 1/3. Cela prouve, de plus, que, dès que la concentration de l'acide est descendue à une certaine valeur, la réaction s'arrête. Il faut donc utiliser un gros excès de réactif, cinq fois au moins, de façon que sa densité reste constante ainsi que la vitesse de l'attaque. (Le calcul est basé sur la réduction de N_2O_5 en N_2O_4 , et le passage de FeS_2 à l'état de $(SO_4)_3 Fe_2 + SO_4H_2$.)

Pour dépyriter le schiste, on opère donc comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent (dosage de FeS_2)

Le schiste, préalablement lavé à ClH , passé au tamis 200, est placé au contact d'acide nitrique de densité 1,09, à 18° , 6^h pendant lesquelles on agit énergiquement. Il est ensuite filtré, lavé à l'eau, puis à ClH dilué chaud, et enfin, à l'eau, puis séché à 50° .

Nous nous étions demandé si l'attaque de la pyrite par l'acide azotique dilué ne libérait pas de soufre, comme c'est le cas pour certains sulfures. Pour nous en assurer, nous avons agité un échantillon de schiste dépyrité avec CCl_4 . Après ce traitement, le soufre baisse de 1 % dans le schiste. L'évaporation de CCl_4 laisse un faible résidu blanc jaunâtre brûlant avec une flamme blanche. Ce n'est donc pas du soufre, mais une résine sulfurée, extraite par CCl_4 .

Après élimination de la pyrite, le schiste renferme 0,60 % de soufre, uniquement sous forme organique.

Distillation du schiste dépyrité.

Nous avons alors soumis le schiste dépyrité comme nous venons de l'exposer à une distillation, sommaire du reste, dans la cornue en aluminium de Fischer.

Contrairement au schiste non traité cette opération ne donne naissance qu'à peu de SH_2 . On n'observe pas non plus de dégagement de vapeurs nitreuses, ce qui a lieu lorsque le schiste a été dépyrité à chaud. De même, un schiste laissé dix jours, à froid, au contact de $\text{NO}_3 \text{H} \frac{1}{3}$, produit par chauffage, des vapeurs nitreuses en quantités appréciables, ce qui confirme un résultat obtenu précédemment (chap. 2).

La distillation se fait avec un rendement de 6,0 %, contre 3,1 %, avec le schiste brut. Mais il faut tenir compte de la baisse de poids du schiste traité, baisse qui atteint

50 %. Le chiffre de 6 % est donc très voisin du rendement théorique de 6,2 %.

Le dosage du soufre dans l'huile recueillie indique une valeur de 1,55 % contre 3,85 % dans l'huile du même schiste non dépyrité.

Nous avons fait subir le même traitement aux autres schistes A, B, D dont nous disposions. Les résultats obtenus, qui sont en complet accord avec les chiffres précédents, sont notés dans le tableau suivant :

SCHISTES	MATIÈRE ORGANIQUE		% S pyrili- tique	HUILES (Sch. non dépyrité)		HUILES (Sch. dépyrité)	
	% du schiste	% de S = SK		% du schiste	% de S	% S = SD	$\frac{SD}{SK}$
1	2	3	4	5	6	7	8
A. . . .	7,7	4,05	1,22	3,1	4,0	1,71	42 %
B. . . .	11,2	4,14	3,48	4,0	3,71	1,70	41 %
C. . . .	9,3	3,81	1,43	3,1	3,85	1,55	41 %
D. . . .	10,3	3,50	2,91	4,5	3,60	1,60	46 %

Discussion.

Ces chiffres méritent quelques commentaires :

On voit (dernière colonne) que la matière organique fournit, par distillation sèche, en l'absence de corps étrangers, une huile renfermant deux fois moins de soufre qu'elle-même. Si on tient compte de ce que le rendement de ces distillations est voisin de 50 %, on retrouve en gros les chiffres donnés par WIBAUT ⁽⁸⁾ : cet auteur a indiqué que, pour les charbons, 30 à 40 % du soufre initial passent dans l'huile.

La richesse en pyrite du schiste ne semble pas influencer beaucoup la teneur en soufre de l'huile finale. Ce fait, étonnant à première vue, est simplement dû à ce que la pyrite se trouve — au point de vue de son soufre — en

gros excès dans tous les cas, par rapport à la partie organique.

La comparaison des chiffres des colonnes 6 et 7 montre le rôle exact que joue la pyrite dans la sulfuration. *Près de 60 % du soufre de l'huile brute lui sont imputables.* Il serait très intéressant d'effectuer une distillation à plus grande échelle, de schiste dépyrité, et de reconnaître la nature des produits sulfurés que donne la pyrogénéation de la partie organique seule. Il est probable qu'ils seraient surtout thiophéniques, mais une vérification directe est à faire. Ne possédant pas d'installation semi-industrielle, nous n'avons pu faire cette étude.

Quoi qu'il en soit, ces expériences, illustrées par celles de la sulfuration directe, montrent l'influence sulfurante de la pyrite. Elles montrent aussi tout l'intérêt qu'il y aurait à extraire la pyrite ou à la détruire avant la distillation. La désulfuration d'un distillat à 1,5 % de soufre ne présente pas de difficultés spéciales. Il n'en est pas de même d'une essence trois fois plus riche en soufre.

Malheureusement, la résistance, anormale d'ailleurs, de la pyrite du schiste s'oppose au succès des extractions chimiques. Quant aux méthodes physiques, elles ne sont pas viables en raison de la dispersion très grande de la pyrite. La carbonisation d'un schiste trop finement pulvérisé entraînerait certainement d'énormes difficultés techniques.

DISTILLATIONS PARTICULIÈRES

Afin de corroborer les résultats précédents, nous avons cherché à préserver les huiles de l'influence sulfurante de la pyrite en effectuant la pyrogénéation dans le vide, et en étudiant l'action de certaines additions au schiste.

Distillation dans le vide.

Ayant constaté que le vide de la trompe à eau n'influait que très peu sur la température d'apparition des premières vapeurs d'huiles, nous avons opéré dans un vide plus poussé (1/100 mm. de mercure).

Dans ces expériences, le schiste était placé dans un ballon à distiller, dont la tubulure latérale débouchait dans un serpentín refroidi à -20° . La trompe à huile était branchée à la sortie de ce serpentín. Le chauffage était assuré par un bain de sable électrique.

Voici les faits d'observation :

1^o Jusqu'à 285° , il ne se produit rien de sensible. Il ne distille rien et la pyrite n'est pas du tout réduite à l'état de FeS qu'on caractériserait facilement. Même après une heure à cette température on n'observe pratiquement aucun départ d'huiles.

2^o La température de 320° semble être le seuil de la distillation. A cette température commencent à apparaître des huiles dont les fractions de tête sont à odeur très forte. Cette production d'huiles est très lente (0,3 % du schiste

au bout de quatre heures). On constate alors que la pyrite est attaquée par ClH .

3° Jusqu'à 360° la marche des phénomènes reste la même. A partir de cette température, cependant, les vapeurs huileuses deviennent plus abondantes. Le rythme s'accélère et devient maximum vers 400° . Il se dégage beaucoup de SH_2 .

Or, si on opère sous la pression atmosphérique, les faits observés sont à peu près les mêmes. C'est vers 325° qu'est le véritable seuil de l'apparition des vapeurs d'huiles. Mais, à cette température, le débit est extrêmement faible. Il faut atteindre $380\text{-}400^\circ$ pour observer un départ franc d'huiles.

Conclusions.

Cette expérience ne nous a donc pas permis d'obtenir le but escompté, puisque, même dans le vide, il faut atteindre, pour provoquer la distillation du schiste, des températures où la pyrite sulfure profondément la partie organique.

Mais elle montre que **pour obtenir l'huile, il est nécessaire de porter le schiste à une température critique minima** (sur laquelle le vide ne saurait avoir d'influence), afin de provoquer le cracking de la partie organique qui fournira alors des produits de pyrogénéation volatils et du coke. Cette température est voisine de 325° dans le cas de nos schistes, mais le cracking se fait avec une vitesse réduite à cette température. Ce n'est que vers $360\text{-}380^\circ$ qu'il se fait avec une vitesse non négligeable.

Nous confirmons ainsi le point de vue exprimé par la plupart des auteurs ⁽¹⁻⁴⁾ à l'aide d'expériences différentes, et par nous-même au chapitre précédent (action des solvants).

La conséquence la plus directe est qu'on ne peut

effectuer la distillation du schiste en-dessous d'une certaine température critique. Malheureusement, cette température est bien supérieure au seuil de la réduction de la pyrite par la matière organique. On ne peut donc éviter cette réaction en distillant le schiste sous pression réduite.

Distillations avec addition.

Les distillations de schiste en présence de chaux vive, ou de métaux en poudre (fer, aluminium) nous ont fourni des huiles renfermant presque autant de soufre. Cela est conforme à nos prévisions, puisque la matière organique se sulfure avant de distiller. Notre théorie explique bien cet échec ainsi que celui du même traitement appliqué aux schistes sulfurés du Kimmeridge. La baisse du soufre obtenue est certaine (15 à 20 %), mais elle n'est pas suffisante pour motiver ces traitements.

THÉORIE DE LA SULFURATION DE L'HUILE

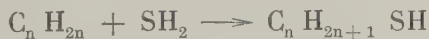
Bibliographie.

Différentes hypothèses ont été émises pour expliquer la présence, dans les huiles de schistes, des quantités considérables de soufre qu'on y rencontre presque toujours.

CHALLENGER ⁽¹⁴⁾ pense que l'hydrogène sulfuré, fourni par les réactions de l'eau et des hydrocarbures sur le gypse et la pyrite, est susceptible de se fixer sur certains carbures et d'engendrer ainsi des produits sulfurés.

De son côté, BARLOT ⁽¹³⁾ indique que la majorité du soufre de l'huile brute pourrait être attribuée à la fixation de l'oxysulfure de carbone sur les carbures non saturés. On sait, en effet, que COS se forme toujours au cours d'une distillation d'un combustible sulfuré ou pyriteux en présence de vapeur d'eau.

Notons que ces hypothèses ne sont basées sur aucune observation expérimentale. La fixation de COS sur les carbures non saturés n'a jamais été mentionnée; la réaction de SH₂ sur les mêmes carbures ne se fait pas du tout en l'absence de catalyseurs ⁽²⁰⁻²³⁾. Même en présence de tels corps, la réaction :



est pénible et d'ailleurs très limitée par la réaction inverse ⁽²²⁾. Le dédoublement du mercaptan est à peu près total au-dessus de 400°.

Recherches personnelles.

Les expériences que nous avons précédemment développées montrent que la matière organique préexistante est responsable de 40 % environ du soufre de l'huile brute, et que la pyrite fournit le reste. Mais on peut se demander maintenant comment se fait cet apport secondaire de soufre.

Or, nous avons montré que la matière organique était susceptible, avant de distiller, de réduire la pyrite et de fixer ainsi une forte quantité de soufre. Il est logique de tenir compte de ce phénomène et de lui attribuer — *a priori* déjà — une part de responsabilités dans la sulfuration par la pyrite.

Pour fixer l'importance exacte de cette *sulfuration avant distillation*, il faudrait, par exemple, porter le schiste à la température qui correspond au début de la distillation, puis le refroidir brusquement et analyser la partie organique. Toutefois, cette expérience est difficilement réalisable, car on ne peut être sûr d'avoir porté tous les points du schiste à la même température et, de plus, le départ d'hydrogène sulfuré qui accompagne la formation des premières vapeurs d'huiles pourrait fausser les résultats.

Nous avons tourné la difficulté en portant le schiste à une température inférieure au début de distillation (à 320°) et en prolongeant quinze minutes ce chauffage. On peut ainsi espérer reproduire *grosso modo* les phénomènes qui se produisent dans la phase du chauffage qui précède immédiatement la distillation proprement dite.

Au cours de cette opération, il ne se produit ni vapeurs d'huiles, ni hydrogène sulfuré qui pourraient

changer la constitution élémentaire de la matière organique.

Après ce traitement, la matière organique était analysée et le schiste, dépyrité par l'acide azotique, puis distillé.

De cette façon, le soufre trouvé dans l'huile obtenue ne peut avoir d'autre origine que le soufre organique total (donné par l'analyse de la matière organique) et qui est la somme du soufre organique initial et de celui apporté à la matière organique par la pyrite au cours du préchauffage.

Résultats.

Nous avons noté ci-dessous les analyses des matières organiques et des huiles, fournies par les schistes A et D. Dans le même tableau, nous avons de nouveau indiqué les chiffres que nous ont fournis les mêmes schistes distillés avec et sans leur pyrité.

SCHISTES		% de S dans la matière organique	% de S dans l'huile
<i>Schiste A :</i>	Brut	4,05	4,00
	Dépyrité après préchauffage . . .	7,08	3,65
	Dépyrité sans préchauffage. . . .	4,05	1,71
<i>Schiste D :</i>	Brut	3,50	3,60
	Dépyrité après préchauffage . . .	6,45	3,00
	Dépyrité sans préchauffage. . . .	3,50	1,60

Conclusion.

Les chiffres ci-dessus montrent qu'en préchauffant le schiste quinze minutes à 320°, on produit une sulfuration de la matière organique qui, par pyrogénéation, donne alors une huile presque aussi riche en soufre que

celle obtenue à partir du schiste brut, en présence de sa pyrite.

Bien que ces expériences ne représentent pas rigoureusement ce qui se passe en réalité, il y a de fortes chances pour que la sulfuration par la pyrite se fasse principalement pendant le chauffage du schiste, **avant la distillation**, et se traduise simplement par une sulfuration de la partie organique.

CONCLUSIONS

L'étude précédente de la distillation des schistes nous a permis de mettre en relief le rôle sulfurant de la pyrite des schistes du bassin de Vesoul. Son mélange intime avec la partie organique favorise sa réduction qui se produit à température relativement basse. Le soufre apporté par la pyrite représente 60 % environ de la richesse en soufre de l'huile brute.

Nous avons constaté que cette réduction de la pyrite par la matière organique ou kérogène se produit bien avant le début de la carbonisation. On ne peut donc espérer distiller le schiste à une température où l'influence sulfurante de la pyrite ne se manifeste pas. L'addition de vapeur d'eau ne ralentit pas cette réaction de sulfuration directe. Nous avons de plus montré que l'apport de soufre par la pyrite se fait probablement surtout avant la formation de l'huile, et non par suite de réactions secondaires comme le pensent certains auteurs.

Il était intéressant de rechercher un moyen d'éliminer la pyrite avant distillation. Nous n'avons malheureusement pu résoudre ce problème que par une méthode coûteuse et inapplicable industriellement. Cependant des travaux sont à poursuivre dans ce sens, car si ce problème était économiquement résolu, la purification des huiles serait grandement facilitée.

En ce qui concerne la nature des produits sulfurés qu'on doit trouver dans les huiles, nous avons montré

théoriquement que, au moins pour les fractions légères de l'huile, tout concourt à la production du noyau thiophénique, à l'exclusion de tout autre type de composé sulfuré. Cela permet d'entrevoir les difficultés de la désulfuration, car presque tous les procédés industriels sont inopérants vis-à-vis des thiophènes.

La rapidité avec laquelle se fait la réduction de la pyrite ne permet pas d'espérer qu'une modification aux appareils de distillation influencerait beaucoup sur la richesse en soufre de l'huile finale. Nous pouvons seulement constater que les conditions de distillation qui donnent le meilleur rendement en huile (par diminution du temps de contact des vapeurs d'huile et du schiste) sont celles qui tendent à réduire la sulfuration.

BIBLIOGRAPHIE

1. BARLOT (J.). — *C. R.*, **196**, 1116. (1933).
2. KOGERMANN. — *Arch. Nat. Estlands*, **10**, 61, 141. (1931).
3. NARBUTT. — *Zeit. Angew. Chem.*, **35**, 238. (1922).
4. MAC KEE, GODWIN. — *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 343. (1923).
5. ROBERTSON. — *Bur. of Mines Report*.
6. FARAGHER, MONEL, COMAY. — *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 527. (1928).
7. WEISSGERBER. — *Berichte*, **61**, 2111. (1928).
8. WIBAUT (J. P.). — *Chim. et Industrie*. 3^e Congrès, 208. (1924).
9. POWELL. — *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 1077. (1920).
10. MARGARET et TOMKINSON. — *J. Chem. Soc.*, **125**, 2264. (1924).
11. ALLEN et LOMBARD. — *Amer. J. of Science*, (4) **43**, 175. (1917).
12. CAMBRAY. — *Ch. et Ind. Cong. Comb. liq.* 398. (1923).
13. BARLOT. — *Congrès de chauffage*. (1933).
14. STEINKOPF. — *Annalen*, **403**, I, 50. (1914).
15. PEEL, BRISCOE et ROBINSON. — *J. Chem. Soc.*, 2068. 2857. (1928).
16. OTTO et ROSSING. — *Ber.*, **19**, 3134. (1886).
17. MEYER (V.). — *Die Thiophen Gruppe*. Leipzig.
18. LI et PARR. — *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1299. (1926).
19. NELSON, SNOW et KEYES. — *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 1355. (1933).
20. DUFFEY, SNOW et KEYES. — *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 91. (1934).
21. KRUYT. — *Zeit. Phy. Chem.*, **65**, 486. (1909).
22. SABATIER et MAIHLE. — *C. R.*, **150**, (1570).
23. MAIHLE (A.). — *Chimie et Industrie*, **31**, 255. (1934).
24. WEISSGERBER. — *Ber.*, **61**, 2111. (1928).

CHAPITRE IV

ANALYSE DES HUILES AU POINT DE VUE DU SOUFRE

La recherche des catégories de composés sulfurés présents dans les huiles est à la base de tout traitement désulfurant. On sait, en effet, que les différentes classes de produits sulfurés se comportent, vis-à-vis des agents de raffinage, de façons tout à fait différentes. Il faut donc adapter les moyens de désulfuration aux distillats à traiter.

Pour nous, l'analyse de la fraction légère des huiles de schiste devait nous renseigner sur la valeur de la théorie que nous avons exposée au chapitre précédent, relativement à la nature des produits sulfurés des huiles.

A côté de cette recherche des classes de composés sulfurés (et non des individus chimiques), la détermination capitale pour nous était celle du soufre total. C'est ce dosage qui a servi de contrôle et de base à l'ensemble de nos travaux sur les huiles. Nous l'exposerons donc tout d'abord, puisque l'analyse des produits sulfurés de l'essence est également basée sur ce dosage.

DOSAGE DU SOUFRE DANS LES HUILES

ibliographie.

Les procédés de dosage du soufre dans les combustibles liquides ont tous pour base son oxydation en SO_3 ou SO_2 , par combustion. (On ne peut songer à une réduction à l'état de SH_2 qui serait difficilement totale, ou à un autre moyen, car on ne connaît, en dehors de l'oxydation, aucune réaction qui s'applique à toutes les formes de soufre et soit à la fois spécifique et totale.)

Remarquons en passant qu'il n'existe pas de méthode sûre et rapide, pour déceler qualitativement le soufre dans les combustibles, surtout à l'état de traces. Le potassium fondu est le seul corps, à notre connaissance, qui réagisse sur tous les composés sulfurés avec lesquels il donne SK_2 ⁽¹⁾. Mais il faut convenir que cette réaction est dangereuse et longue. D'ailleurs, la méthode de dosage que nous avons mise au point permet d'opérer si rapidement qu'il ne paraît pas utile de chercher une application plus pratique de cette méthode qualitative.

Le principe de la combustion du soufre en acide sulfurique a fait l'objet de nombreuses applications, parmi lesquelles : le dosage standard d'ENGLER, la méthode de la bombe calorimétrique, et les combustions catalytiques. La combustion du soufre en SO_2 a été proposée par MM. TRAVERS et FRANQUIN.

La méthode standard de dosage du soufre dans les combustibles liquides (méthode des cahiers des charges américains et français) est celle de la lampe ou méthode

ENGLER ⁽⁸⁾. Elle consiste à effectuer la combustion de l'essence à analyser, dans une lampe « Pigeon » à mèche, et dont on détermine la perte de poids. Les fumées sont aspirées à travers un laveur à soude et BrONa, qui oxyde SO_2 en SO_3 .

Le procédé de la bombe calorimétrique est l'application aux combustibles liquides de la méthode que nous avons utilisée pour le dosage du soufre total dans les schistes (chap. 2). Il consiste à réaliser la combustion de l'huile dans une bombe, sous pression d'oxygène, et à recueillir les gaz brûlés dans la potasse.

Quant aux procédés catalytiques, ils consistent à faire passer, sur de l'amianté ⁽⁶⁾ ou du quartz ⁽⁷⁾ platinés chauffés vers 700° , un mélange d'air et d'huiles, et à recueillir les produits de la combustion dans la potasse, additionnée d'un oxydant.

Ces trois méthodes générales se terminent toutes par un dosage de l'acide sulfurique soit acidimétriquement, soit, le plus généralement, sous forme de sulfate de baryum.

Critiques.

Bien qu'universellement employées, ces méthodes ne sont pas à l'abri des critiques, et on peut formuler les objections suivantes :

a) Prise d'essai.

Pour avoir une précision suffisante (1 à 2 %), il est nécessaire d'obtenir au moins 50 mgr. de SO_4Ba . Dans le cas d'une essence commerciale renfermant 0,01 % de soufre, il faut donc brûler :

$$0,050 \times 0,1373 \times \frac{100}{0,01} = 80 \text{ gr. environ,}$$

soit près de 100 cc. d'essence. Surtout au cours de recherches, on n'a pas toujours de tels volumes à sa disposition.

b) *Durée du dosage.*

La combustion de tels volumes demande des temps très longs (trois heures à la lampe d'Engler). A ce temps s'ajoute celui des manipulations qui conduisent à la pesée du sulfate de baryum et qu'on peut, tout compris, évaluer à un minimum de deux heures.

c) *Précision.*

Si on n'opère pas dans certaines conditions, les erreurs causées peuvent être très graves. On sait, en effet, que l'absorption de SO_3 par les solutions alcalines se fait très mal parce qu'il n'est pas mouillé par ces liquides. Dans cet ordre d'idées, la méthode de la bombe peut conduire aux chiffres les plus fantaisistes, si on l'ouvre moins d'une heure ou deux après la combustion. De même, la combustion catalytique nous a conduit à des valeurs différant de 20 à 50 % du chiffre théorique quand le catalyseur est peu chauffé (650°). Si, au contraire, le catalyseur est chauffé plus haut ($> 900^\circ$), les résultats sont meilleurs (3 à 6 % d'erreur), probablement parce que SO_3 formé est dissocié en SO_2 , gaz aisément absorbable.

Remarquons que la méthode de la bombe est à rejeter, dès que la teneur en soufre est inférieure à 0,2 %, car la précision du dosage devient alors dérisoire. En effet, comme on ne peut mettre que 2 gr. d'huile dans la bombe, on n'obtiendrait que :

$$2 \times 0,002 \times \frac{1}{0,1373} = 30 \text{ mgr de SO}_3\text{Ba}$$

poids sur lequel l'erreur relative (qui s'ajoute aux autres erreurs mentionnées ci-dessus) devient importante.

D'après le cahier des charges français, la méthode la plus précise, celle de la lampe d'Engler, ne permet pas d'obtenir la valeur réelle à moins de 4 % près en opérant dans les conditions optima.

Méthode utilisée.

Toutes les objections précédentes sont basées sur le principe même de la transformation du soufre en acide sulfurique dont le dosage est long, et imprécis dans le cas des traces. Si, au contraire, on effectue la combustion du soufre en SO_2 , on acquiert la possibilité de doser des traces avec précision et rapidité, en utilisant la réaction de ce corps sur l'iode. C'est le principe même de la méthode de dosage du soufre de MM. TRAVERS et FRANQUIN ⁽⁹⁾ que nous avons reprise et mise au point dans notre cas particulier.

Discussion.

La transformation en SO_2 du soufre des combustibles liquides peut être réalisée par combustion catalytique bien que la concentration en SO_3 régie par l'équilibre :



ne soit pas négligeable, malgré la température élevée.

Au delà du catalyseur, la réaction de combinaison n'est pas à craindre, si on refroidit les gaz suffisamment vite.

Si on pose :

$$Kp = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} \quad (2)$$

on a ⁽¹⁰⁾ :

$$\log Kp = \frac{-10\,373}{T} - 2,222 \log T + 14,585$$

et on peut calculer les différentes valeurs de Kp en fonction de la température. Ce sont :

T°C	700°	800°	900°	1.000°	1.100°	1.200°	1.300°
Kp	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$8,12 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	1,02	3,25	7,94

Considérons une essence de schiste renfermant par exemple 4 % de soufre. Elle correspond globalement à la formule $C_{60} H_{60} S$. Pour brûler complètement, cette molécule absorbe : $60 + 15 + 1 = 76$ molécules d'oxygène. Deux cas peuvent se présenter suivant qu'on réalise la combustion sans ou avec excès d'air.

Cas d'une combustion idéale sans excès d'air.

Si on considère l'air comme le mélange $O_2 + 4 N_2$, 76 molécules d'oxygène sont renfermées dans 380 molécules d'air. Le volume des fumées est alors composé de : 304 molécules d'azote, 60 de CO_2 , 30 de H_2O et 1 de SO_2 , soit 395 molécules.

La pression partielle de SO_2 est alors de $\frac{1}{395}$.

Posons :

$$p_{SO_2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Comme on n'a pas d'excès d'oxygène, on peut, d'après la réaction (1), écrire :

$$p_{O_2} = \frac{1}{2} p_{SO_2}$$

et la formule (2) devient :

$$Kp = \frac{p_{SO_2}^2 \cdot \frac{1}{2} p_{SO_2}}{p_{SO_3}^2} = \frac{p_{SO_2}^3}{2 p_{SO_3}^2},$$

d'où :

$$\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2}} = \sqrt{\frac{p_{\text{SO}_2}}{2 Kp}}.$$

A 1.200°, à l'équilibre, on aurait donc :

$$\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2}} = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{2 \times 3,25}} = 1,96 \cdot 10^{-2}$$

soit 2 % de SO₃ par rapport à SO₂.

Cas d'une combustion avec excès d'air.

Supposons que la quantité d'air employée soit le double de la quantité théorique. Dans l'exemple précédent, le volume des fumées serait alors : 380 + 395 = 775 molécules et on aurait :

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{1}{775} \text{ soit } 1,3 \cdot 10^{-3}$$

et, en négligeant l'oxygène fourni par la dissociation de SO₃ :

$$p_{\text{O}_2} = \frac{76}{775}, \text{ soit } 10^{-1}$$

de la formule :

$$Kp = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2},$$

on peut déduire :

$$\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2}} = \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{Kp}}.$$

Ainsi, en présence d'un volume d'air double de la quantité théorique, on aurait, à 1.000° :

$$\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2}} = \sqrt{\frac{10^{-1}}{3,4 \cdot 10^{-1}}} = 0,54.$$

Le dosage serait faux à près de 35 %.

En réalité, ces calculs supposent que l'équilibre est atteint. Dans la pratique, en effectuant la combustion d'huiles sulfurées synthétiquement en présence d'un grand excès d'air (cinq à dix fois la quantité théorique), on n'observe pas, sur la teneur en soufre trouvée, d'écart supérieur à 10 % de la valeur réelle. Cela tient sans doute à ce que, si la combustion du soufre à l'état de SO_2 se fait instantanément, l'oxydation de SO_2 est lente, même en présence de catalyseur. La faible pression partielle de SO_2 dans les fumées diminue encore la vitesse de son oxydation.

Réalisation.

Au cours de l'assez long usage que nous avons fait de la méthode et de l'appareil, nous avons constaté que, pour obtenir de bons résultats, il était nécessaire d'opérer dans des conditions définies. Aussi, afin d'éviter de longs tâtonnements à ceux qui tenteraient de l'appliquer, donnerons-nous dans ses détails l'appareil que nous avons utilisé et la manière de s'en servir.

L'appareil employé est représenté par la figure 1. Il se compose d'un tube de silice fondue, renfermant le catalyseur, et chauffé par un four Méker, vers 900-950°. Il est fermé, à une extrémité, par un bouchon portant une vitre permettant de voir à l'intérieur du tube. L'air admis dans l'appareil est préalablement filtré dans une colonne à soude solide. Les gaz brûlés, aspirés par une trompe à eau, sont d'abord refroidis par un réfrigérant de cuivre et traversent ensuite une série de laveurs.

L'amiante platinée, à laquelle nous avons d'abord songé comme catalyseur, est rapidement mise hors de service probablement par suite de la température élevée à laquelle elle est portée au cours de la combustion. Après avoir beaucoup tâtonné, nous nous sommes arrêté à la forme de catalyseur représenté sur la figure 1. Il est formé

Appareil

pour le dosage du Soufre dans les combustibles liquides

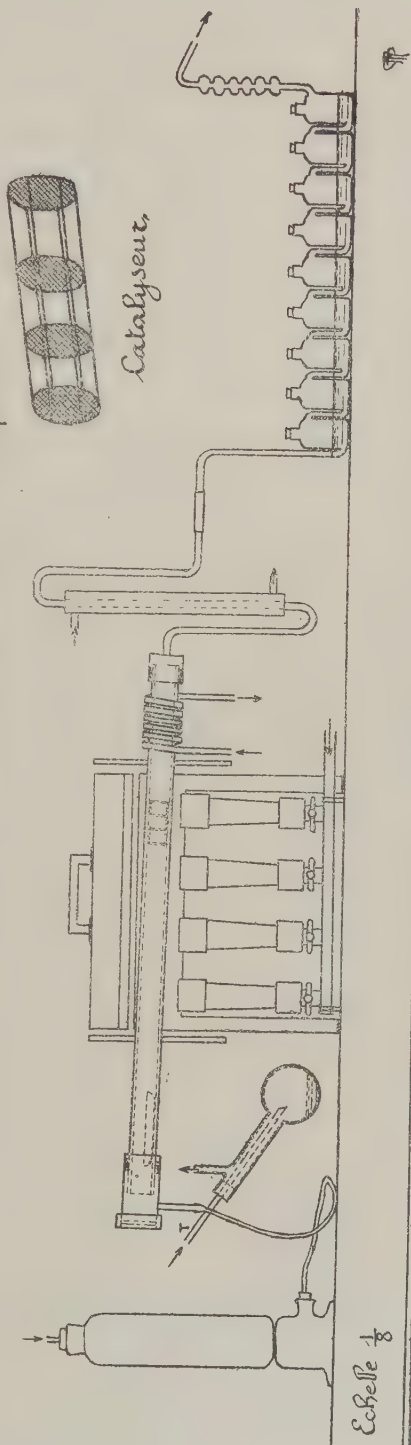


Fig. 1.

de quatre toiles de platine à mailles serrées, maintenues perpendiculairement à l'axe du tube par une carcasse de platine. L'écartement des toiles est de 15 mm. L'ensemble rentre à frottement dur dans le tube de silice, dont le diamètre intérieur est de 16 mm.

L'air étant aspiré dans le tube à la vitesse moyenne de 0,5 m. à la seconde, le temps de contact sur le catalyseur est extrêmement réduit. Il est suffisant pour réaliser la combustion totale des vapeurs d'huiles, mais il faut probablement lui attribuer la raison du succès de la méthode même en présence d'un grand excès d'air (voir plus haut).

Le mélange d'air et d'huile peut se faire de deux façons. Si les huiles ne sont pas trop volatiles (début d'ébullition $> 100^{\circ}$), on peut les placer dans une nacelle qu'on introduit dans le tube.

Dans le cas contraire, il faut verser un volume connu d'essence dans le petit dispositif représenté sur la figure 1 qui permet, par un réglage de la position du tube *t*, de réaliser un mélange de richesse voulue en essence. On évite ainsi les explosions qui se produisent toujours lorsqu'on introduit des essences très légères directement dans le tube.

On recueille SO_2 dans un laveur spécial, composé de 9 petits flacons disposés à la suite l'un de l'autre. Les 4 premiers renferment une solution d'iode, les 4 suivants, une solution d'hyposulfite, le dernier étant libre. Afin d'éviter l'entraînement de l'iodé par le courant d'air, nous utilisons des solutions très riches en iodure de potassium. Les concentrations employées pour ces liqueurs sont les suivantes :

Iode $\frac{\text{N}}{10}$ ou $\frac{\text{N}}{8}$: 150 gr. KI par litre

Iode $\frac{\text{N}}{20}$: 100 gr. KI par litre

Iode $\frac{\text{N}}{50}$ ou $\frac{\text{N}}{100}$: 50 gr. KI par litre.

Ces solutions se conservent parfaitement. Le peu d'iode entraîné est arrêté par l'hyposulfite de sorte qu'un courant d'air rapide (4 litres à la minute) maintenu une heure ne produit *aucune* perte d'iode quelle que soit la concentration de la solution.

*Marche
d'une
expérience.*

On place d'abord dans les laveurs, les liqueurs de concentration convenablement choisie (5 à 7 cc. par laveur) puis, l'appareil étant en ordre de marche, on établit le courant d'air et introduit la nacelle dans la partie non chauffée du tube. On réduit alors la vitesse du courant d'air jusqu'à ce qu'on voie le catalyseur être porté à une température supérieure à celle du tube. On approche ensuite petit à petit la nacelle de la zone chauffée, afin de volatiliser complètement l'huile. On termine en la plaçant dans la partie chauffée au rouge.

Vérifications.

Pour vérifier la méthode précédemment décrite, nous l'avons, d'une part, appliquée à des solutions synthétiques de produits sulfurés purs et, d'autre part, comparée à la méthode de la bombe. Les deux solutions synthétiques utilisées étaient faites, la première par pesée de thiophène pur (Schuchardt), mis ensuite en solution dans du benzène pur; la deuxième par pesée de thionaphtène (benzothiophène) cristallisé, corps qu'on obtient facilement pur et qui était mis en solution dans un pétrole traité au chlorure d'aluminium et complètement dépourvu de soufre.

Résultats.

Poids de thiophène C_4H_4S : 6,25 gr. Dissous dans 1 litre de benzène. Densité de la solution obtenue : 0,882.

S % *théorique* :

$$6,25 \times \frac{32}{84} \times \frac{100}{882} = 0,208 \text{ \%}.$$

S % trouvé, à l'iode : 0,202 à 0,204 (2 à 4 % d'erreur).

Poids de thionaphtène C_8H_6S : 8,37 gr. amenés à 100 gr. par la quantité suffisante de pétrole :

S % théorique :

$$8,37 \times \frac{32}{134} \times \frac{100}{100} = 2,00 \text{ \%}.$$

Dosage à la bombe :

S % trouvé : 1,985.

Dosage à l'iode :

S % trouvé : 1,970 — 1,980.

Analyse d'un huile brute de schiste :

Dosage à la bombe :

S % = 4,05 — 4,03.

Dosage à l'iode :

S % = 3,89 — 3,91.

*Avantages
de la méthode.*

Les chiffres ci-dessus montrent que l'erreur n'est jamais supérieure à 4 %. Cette précision est tout à fait suffisante dans la plupart des cas. La méthode est surtout intéressante par la rapidité avec laquelle on opère. Ainsi, le dosage du soufre dans une essence ou un pétrole ne demande pas dix minutes, toutes manipulations comprises. La combustion des huiles très lourdes et des brais est un peu plus longue, mais elle n'excède jamais trente minutes.

La sensibilité de la réaction de l'iode, jointe à la possibilité d'augmenter presque indéfiniment la prise d'essai, permet de doser avec précision (10 %) des teneurs en soufre de l'ordre de 0,01 %. Le seuil de sensibilité paraît voisin de 0,001 %.

Applications.

Le procédé est applicable à tous les combustibles liquides, à condition qu'ils soient rigoureusement dépourvus d'halogènes et pauvres en bases organiques. La combustion de celles-ci sur le platine fournit, en effet, de petites quantités d'oxydes d'azote qui libèrent de l'iode au contact de KI. Nous avons toutefois reconnu que la présence de 1 à 2 % de bases n'est pas du tout gênante.

Nous avons tenté d'appliquer la méthode au dosage du soufre dans les combustibles solides, et, notamment, dans les schistes. Mais, bien que cela soit théoriquement possible, on peut craindre une mise hors service du catalyseur par les cendres entraînées par le courant d'air. Il faudrait reprendre ces essais en modifiant convenablement l'appareillage.

NATURE DES PRODUITS SULFURÉS DES HUILES

Bibliographie.

La recherche des différentes classes de produits sulfurés présents dans les huiles de schiste a été beaucoup travaillée. Elle est à la base des essais de désulfuration de ces huiles.

Les premiers travaux réellement scientifiques ont été publiés pendant la guerre, par SCHLEIBER ⁽¹⁻²⁾ qui montra la présence de quelques thiophènes substitués dans des huiles de schistes du Sud-Est français. Depuis, une abondante littérature a été publiée sur le sujet ⁽¹⁻²⁻³⁻⁴⁻⁵⁻²⁴⁾. Les auteurs, qui ont étudié des huiles de toutes origines, ont tous démontré la présence de thiophènes substitués, plus ou moins compliqués, qui ont été isolés et bien caractérisés. Fait remarquable, le thiophène lui-même est fréquemment absent des huiles de schistes ⁽⁹⁻²⁰⁾. Mais, il est vrai, la genèse probable des produits sulfurés, que nous avons développée au précédent chapitre, conduit à *des thiophènes*, et non nécessairement au thiophène lui-même, qui apparaît ainsi comme le produit du cracking des thiophènes compliqués, instables lorsque la température de distillation du schiste est plus élevée ⁽¹¹⁾.

Les huiles de schiste ne semblent pas renfermer de mercaptans ou de sulfures neutres. Les thiophanes (thiophènes saturés) sont parfois présents, mais en faible quantité. Ces corps ne sont pas stables sous l'action de la chaleur qui les transforme en thiophène ⁽⁴⁾. Leur présence est donc anormale.

En résumant les travaux publiés sur la question, on peut dire que le soufre des huiles de schistes est, d'une façon générale, de nature thiophénique. Remarquons, toutefois, qu'on n'a jamais pu démontrer que la totalité du soufre est uniquement thiophénique dans les fractions légères ($E < 200-250^\circ$) seules étudiées. On a, en effet, dû admettre sans le démontrer qu'une fraction du soufre, inerte vis-à-vis de tous les réactifs employés, est constituée par des thiophènes tétrasubstitués, dont la passivité est bien connue. En fait, si on les soumet à l'action de la chaleur, ils se dédoublent en thiophènes plus simples, qu'on peut alors caractériser. Mais on ne peut baser de conclusion sur ce résultat, car rien ne prouve que la chaleur n'a pas modifié la nature de ces produits sulfurés. De plus, les réserves les plus grandes doivent être formulées en ce qui concerne la nature des produits sulfurés des fractions lourdes qui n'ont pas été étudiées.

Nous avons réuni dans le tableau ci-après les caractéristiques essentielles des principaux thiophènes isolés des huiles de schiste.

TABLEAU.

THIOPHÈNES	RÉFÉR.	ÉBULL. T °C/760	FUSION T °C	S %	DENSITÉ d 20/4	RÉFRAC- TION n _D ²⁰ /D
Thiophène	4, 5	84		38,10	1,0704	1,5287
α méthylthiophène.	3, 4, 5	113		32,65		
β méthylthiophène.	3	114		32,65	1,0247	1,5218
α éthylthiophène. .	4	132-134		28,55	0,990	
α n propylthio- phène	1, 4	158		25,38	0,974	
α isopropylthio- phène	2	153		25,38	0,9695	
β n propylthio- phène	2			25,38		
α n butylthiophène	2	181		22,85	0,957	
α α' diméthylthio- phène	3	136		28,55	0,98587	1,51418
α β diméthylthio- phène	4, 5	141	— 49	28,55	1,0021	1,5192
α α' méthyléthyl- thiophène. . . .	1, 4	163	— 59	25,38	0,9742	1,5098
α α' β triméthylthio- phène	2, 4			25,38		
Tétrahydrothio- phène	4, 5			36,35		
Thionaphtène . .	4	220	+ 30	23,87		

Recherches personnelles.

*Formes
possibles
de soufre.*

A côté du soufre élémentaire dissous et de SH_2 , les différents composés sulfurés connus dont on peut, *a priori*, supposer la présence dans les huiles de schistes sont : S_2C , mercaptans, sulfures neutres et disulfures, thiophènes et thiophanes.

D'après FARAGHER ⁽¹²⁾, l'analyse d'une huile renfermant ces différentes catégories de produits sulfurés doit se faire de la façon suivante :

On agite l'huile avec une solution de chlorure de cad-

mium qui extrait sélectivement SH_2 . Le soufre libre est éliminé par agitation avec du mercure, tandis que les mercaptans sont traités par le plombite de soude. L'hydrogénation, par le Zn et l'acide acétique, transforme en mercaptans les sulfures neutres et disulfures de l'huile. Ces mercaptans sont à leur tour dosés par élimination au plombite. Le dosage du soufre avant et après chaque opération fournit les valeurs cherchées. Le soufre résistant à tous les traitements précédents est considéré comme thiophénique.

Les expériences que nous avons faites sur des produits sulfurés synthétiques purs nous ont montré que cette méthode d'analyse pouvait être critiquée. Toutefois, l'analyse des huiles de schiste n'étant pas le but essentiel que nous nous étions proposé, nous ne nous sommes pas appesanti sur ce sujet. De même, après avoir montré la présence très probable des thiophènes, nous n'avons pas cherché à en faire une étude détaillée qui sortait du cadre de nos recherches.

Les expériences que nous allons décrire ont été faites sur l'huile brute, renfermant 4,0 % de soufre, et sur la fraction légère (80°-220°) de cette huile dont elle représente 30 %, et contient 4,98 % de soufre. Les dosages de soufre ont tous été faits par combustion catalytique et dosage à l'iode.

*Dosage
de l'hydrogène
sulfuré.*

50 gr. d'huile sont étendus avec deux fois leur volume d'éther, puis filtrés, afin de séparer les particules solides. On agite ensuite quelques instants la solution éthérée avec une solution à 10 % d'acétate de cadmium, et filtre à nouveau. Le sulfure de cadmium formé est lavé puis dosé à l'iode. L'essence est soumise au même traitement, sans être diluée dans l'éther dont le rôle est simplement de diminuer la viscosité de l'huile brute.

Résultats :

Huile brute : S = 33 mgr., soit :

$$\frac{0,033 \times 100}{50} = 0,066 \% \text{ de l'huile}$$

ou :

$$\frac{0,066 \times 100}{4,0} = 1,65 \% \text{ du soufre total dans l'huile.}$$

Essence : S = 68,4 mgr., soit :

$$\frac{0,0684 \times 100}{50} = 0,136 \% \text{ de l'essence}$$

ou :

$$\frac{0,136 \times 100}{4,98} = 2,72 \% \text{ du soufre total de l'essence.}$$

*Dosage
du soufre libre
dissous.*

Le réactif précédent est spécifique de SH_2 . Pour éliminer sélectivement le soufre libre, on agite l'huile très énergiquement, avec du mercure, pendant une heure.

On utilise 25 gr. d'huile ou d'essence privées au préalable de SH_2 par le traitement précédent.

Résultats :

Huile brute : % S : avant : 3,98; après : 3,71, soit :

$$\frac{3,98 - 3,71}{4,0} = 6,76 \% \text{ du soufre total.}$$

Essences : % S : avant : 4,91; après : 4,80, soit :

$$\frac{4,91 - 4,80}{4,98} = 2,2 \% \text{ du soufre total.}$$

*Recherche
de S_2C .*

Ce corps a été recherché dans la fraction de tête de l'huile brute (40-100°) par agitation avec l'alcoolate de sodium et le sulfate de cuivre. On sait que, dans ces conditions, il se forme, même en présence de traces de S_2C , un précipité jaune de xanthogénate cuivreux. N'ayant rien

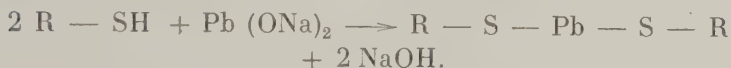
obtenu de semblable, nous pouvons conclure à l'absence de ce corps. D'ailleurs, l'odeur caractéristique et sensible de S_2C ne peut être reconnue dans la fraction de tête.

A notre connaissance, S_2C n'a jamais été mis en évidence dans les huiles de schiste ou de pétrole. Voir GURVITSCH (13).

*Recherche
des mercaptans.*

Les mercaptans sont, avec les thiophènes, les principaux composés sulfurés des huiles minérales auxquelles ils communiquent une odeur particulièrement désagréable. Mais, alors qu'ils sont en règle générale présents dans les pétroles bruts ou les phénols primaires, leur présence dans les huiles de schistes ne paraît pas avoir été signalée. Nous les avons néanmoins recherchés systématiquement.

Les mercaptans, dont la formule générale est $R - SH$, réagissent sur les solutions « Doctor » (plombite de soude) de la façon suivante (14) :



(Le plombite de soude peut être préparé en dissolvant l'oxyde de plomb dans la soude ou en saturant de la soude concentrée avec une solution de nitrate de Pb.) Si on ajoute du soufre en fleur, on produit la réaction :



Le sulfure de plomb formé est un colloïde intensément noir, de sorte qu'on peut ainsi reconnaître facilement des traces de mercaptans. Nous avons reconnu, avec les mercaptans éthylique et phénylique (thiophénol) que ces réactions sont très sensibles.

Mais, appliquées aux huiles et aux essences, elles ont été complètement négatives. La conclusion qui s'en dégage

peut être catégorique dans le cas de l'essence. En ce qui concerne l'huile, on ne peut rien affirmer car il est bien connu que les mercaptans lourds, à chaîne ramifiée surtout, réagissent peu ou même pas du tout sur le plombite ⁽¹⁵⁾. On ne possède aucune indication permettant d'élucider à coup sûr la nature chimique des produits sulfurés des fractions lourdes.

*Recherche
des sulfures
neutres
et disulfures.*

Ces corps ont respectivement pour formule générale $R - S - R'$ et $R - S - S - R'$. Ils sont à point d'ébullition relativement élevé (voir à ce sujet : FROLICH ⁽¹⁶⁾) et ne réagissent ni sur la soude ni sur le plombite. Par leur stabilité chimique, ils se placent entre les mercaptans et les thiophènes, les disulfures étant les plus stables.

Cependant, ils se décomposent catalytiquement sur CdS ⁽¹⁷⁾ et fournissent : SH_2 et une oléfine. De plus, ils sont facilement hydrogénés par le Zn et l'acide acétique et se transforment en mercaptans correspondants. Ceux-ci, d'ailleurs, sont également très sensibles à l'hydrogène naissant et se transforment partiellement en SH_2 .

Mais — c'est ici l'objection que nous faisons à la méthode de FARAGHER décrite plus haut — les thiophènes sont, eux aussi, un peu réductibles dans ces conditions. Ainsi, on ne peut se baser sur la formation de SH_2 par action de l'hydrogène naissant pour caractériser les sulfures neutres. Il faut donc reconnaître le mercaptan formé intermédiairement au cours d'une réduction ménagée, mais on ne peut évidemment établir une méthode de dosage sur cette détermination.

Nous avons reconnu que cet essai, appliqué à des solutions de sulfure de butyle et de disulfure d'éthyle dans un pétrole (solutions à 0,2 % de S) était très positif. Après une réduction de dix minutes (par le zinc et l'acide acétique)

on obtient, par addition de plombite, un volumineux précipité jaune de mercaptan de plomb. Si on poursuit la réduction trente minutes, tout le soufre est transformé en hydrogène sulfuré.

Le même essai a été appliqué à l'essence et à l'huile, privées de SH_2 et du S libre. Dans le cas de l'essence, la formation de SH_2 par réduction est à peine perceptible. Elle est vraisemblablement due à l'hydrogénation des thiophènes. On ne peut mettre de mercaptans en évidence, par le plombite et, après quatre heures de réduction, la teneur en soufre n'a pas baissé de façon mesurable (moins de 1 %).

Dans le cas de l'huile brute, au contraire, le dégagement de SH_2 est plus marqué, bien que très faible. Après quatre heures de réduction, la teneur en soufre total a baissé de 3 %, et on n'observe aucune réaction sur le plombite. Les thiophènes substitués et lourds étant plus facilement attaquables que les termes simples, la formation de SH_2 est peut-être due à la réduction de ces corps.

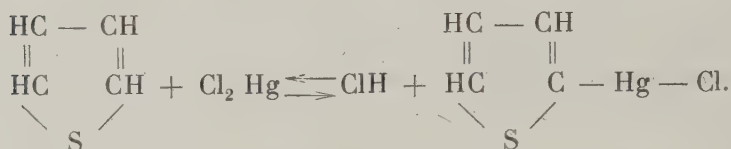
*Recherche
des thiophènes
et des
thiophanes.*

Les thiophanes sont facilement réductibles par l'hydrogène naissant et fournissent SH_2 . Ils sont détruits par les oxydants (hypochlorites) et possèdent une odeur repoussante ⁽¹⁸⁾. N'ayant observé aucun de ces caractères, nous avons conclu à l'absence de ces corps.

Si on excepte le soufre libre et SH_2 (qui ne représentent d'ailleurs qu'une faible fraction du soufre total, la seule forme reconnue, de soufre, qui peut se trouver dans nos huiles, est donc celle des thiophènes.

Tous les auteurs qui ont cherché à caractériser des thiophènes se sont basés sur les travaux de Victor MEYER ⁽¹⁹⁾ qui, en 1878, découvrit ces corps et en publia une étude magistrale. Il montra qu'ils réagissent sur les sels de mercure (acétate, chlorure, sulfocyanate, sul-

fate ⁽²¹⁻²²⁾) avec lesquels ils fournissent des composés d'addition qu'on peut facilement purifier et caractériser. La réaction est la suivante :



Par action de l'acide chlorhydrique, on peut régénérer le thiophène de sa combinaison d'addition. La fixation du chlorure mercurique se fait de préférence en α . Elle a lieu — mais beaucoup plus difficilement — en β lorsque les atomes α sont alcoylés. Elle ne se produit pas avec les thiophènes tétraalcoylés ⁽²³⁾.

Nous avons d'abord recherché le thiophène lui-même et, pour cela, avons fait la réaction de l'isatine sulfurique sur la fraction 70°-100° de l'huile brute. Cette réaction a été négative, de sorte qu'on peut conclure à l'absence totale de thiophène. Nous avons dit plus haut que ce résultat, surprenant *a priori*, était parfaitement explicable. Ce cas n'est pas isolé. Il a été signalé par APPART ⁽³⁾ dans les huiles de schistes de Saint-Champ qui renferment pourtant 16 % de soufre. SHEPARD ⁽²⁰⁾ a montré que l'huile fournie par la distillation destructive de l'ébonite renferme 15 % de soufre et, tout en étant formée d'au moins 50 % de thiophènes substitués qui ont été bien caractérisés, ne contient pas trace de thiophène.

Si on agite l'essence avec une solution de chlorure mercurique, additionnée d'acétate de soude (qui absorbe ClH fourni par la réaction), il se produit un précipité blanc. Celui-ci, filtré, est soluble dans ClO₄H dilué et donne une huile jaunâtre, dont l'odeur n'est pas désagréable (odeur de thiophènes).

L'essence surnageante est décolorée. Sa teneur en soufre a baissé de 4,80 à 1,02 %. Si on l'agite de nouveau, avec du chlorure mercurique, il apparaît, au bout de plusieurs jours, un nouveau précipité blanc, mais très peu abondant.

Cette expérience démontre la nature thiophénique de 80 % au moins du soufre de l'essence. Nous n'avons pas cherché à l'établir davantage car tel n'était pas notre but. Cependant, ce point de vue s'est toujours trouvé confirmé dans la suite des expériences que nous exposerons dans les chapitres qui suivent.

*Recherche
des phénols
et des bases.*

Si, dans une éprouvette graduée, on agite l'huile brute avec de la soude concentrée (40 %), on n'observe aucune variation de volume. La soude, séparée, est parfaitement incolore; neutralisée, elle ne laisse pas surnager la moindre trace d'huile. On peut donc conclure à l'absence totale de phénols.

L'huile renferme cependant des bases organiques qui se révèlent par leur odeur. Nous les avons isolées de la façon suivante :

100 gr. d'huile sont, à trois reprises, agités énergiquement avec leur volume d'acide sulfurique à 10 %. Les fractions acides sont décantées et agitées avec de l'éther de pétrole qui extrait les huiles neutres entraînées. Elles sont ensuite neutralisées par un excès de soude, et la solution obtenue extraite à l'éther (sulfurique). On chasse l'éther, il reste les bases : 1,12 gr.

L'huile brute renfermait donc 1,12 % de bases.

CONCLUSIONS

Dans une première partie de cet exposé, nous avons critiqué les différentes méthodes proposées pour le dosage du soufre dans les combustibles liquides. Nous avons montré que la méthode de MM. TRAVERS et FRANQUIN permettait, dans un temps moyen de dix minutes, d'obtenir la valeur cherchée, avec une précision au moins égale à celle fournie par les autres méthodes.

L'analyse de la fraction légère de l'huile brute nous a montré que la presque totalité du soufre combiné qu'elle renferme est sous la forme de thiophènes substitués. L'essence ne renferme ni mercaptans, ni sulfures neutres, ni disulfures, ni thiophanes.

L'huile des schistes de Franche-Comté est donc semblable à toutes les huiles de schistes par la nature du soufre qu'elle renferme. Elle s'en écarte par l'absence totale de produits acides (phénols ou acides gras) et par sa pauvreté en bases organiques (1,12 %).

BIBLIOGRAPHIE

1. SCHLEIBER. — *Ber.* **48**, 1821. (1915).
2. SCHLEIBER. — *Ber.* **59**, 1194. (1926); **54**, 139. (1921).
3. APPART (A.). — *Conférence*, **2**, (1924).
4. CHALLENGER. — *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 622. (1929).
5. DODONOW et SOCHETWENSTKAJA. — *Ber.* **59**, 2202. (1926).
6. HESLINA. — *Chem. Week* **22**, 98. (1925.)
7. BERMEO I VIDA. — *Chimie et Industrie*. 9^e Congrès. 190.
8. ENGLER. — *Am. Bur. of. Standards*.
9. FRANQUIN. — *Thèse*. Nancy. (1932).
10. PASCAL. — *Traité de chimie minérale*.
11. WEISSGERBER. — *Ber.* **61**, 2111. (1928).
12. FARAGHER, MORREL et MONROE. — *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1281. (1927).
13. OUVITSCH. — *Bases scientifiques du traitement des huiles minérales*.
14. LACHMAN. — *Ind. Eng. Chem.* **22**, 354. (1931).
15. OTT et REID. — *Ind. Eng. Chem.* **21**, 880. (1930).
16. FROICH et WIEZEVICH. — *Ind. Eng. Chem.* **25**, 295. (1933).
17. SABATIE et MAHLE. — *C. R.* **150**, 1570.
18. BRAUN. — *Ber.* **43**, 545, 3220. (1910).
19. MEYER (V.). — *Die Thiophengruppe*. Leipzig. (1878).
20. SHEPARD et HENNE. — *Am. Chem. Soc. J.* **54**, 2953. (1932).
21. STEINKOPF. — *Ann.* **424**, 1. (1921).
22. STEINKOPF. — *Ann.* **413**, 310, 343. (1916).
23. STEINKOPF. — *Ann.* **420**, 41, 112. (1922).
24. STADNIKOFF et WEIZMANN. — *Brennst.* **8**, 343. (1927).

CHAPITRE V

ESSAIS PERSONNELS
DE DÉSULFURATION DES HUILES
DE SCHISTE
PAR VOIES PHYSIQUE
ET CHIMIQUE

Désulfuration
industrielle.

La grande majorité des huiles de pétrole renferme du soufre. Aussi, le problème industriel de la désulfuration des distillats est-il très ancien. Mais, sauf dans quelques cas assez rares, la teneur en soufre des pétroles bruts ne dépasse pas 1 %. De plus, si on considère que dans les huiles naturelles le soufre se trouve surtout sous forme de mercaptans, on peut dire que l'industrie s'est trouvée favorisée par la nature des dérivés sulfurés présents dans les essences. Des traitements relativement simples, auxquels les thiophènes résistent quantitativement, désulfurent presque totalement.

Les principaux moyens de désulfuration employés dans l'industrie sont : le traitement « Doctor » (plombite de soude), les hypochlorites, l'acide sulfurique concentré (66° B.), les mélanges d'oxydes métalliques (procédé américain Frasch), les sels réducteurs (SnCl_2 , CuCl), le tétrachlorure de titane, le chlorure d'aluminium, les adsorbants, tels que silice, bauxite, terre de Floride, etc...

De l'abondante littérature américaine relative à l'étude de l'action des agents de raffinage sur des solutions synthétiques de produits sulfurés purs, nous avons relevé le tableau ci-contre.

Les chiffres notés ne sont évidemment qu'approximatifs car ils sont extraits de mémoires différents et ramenés par nous à la désulfuration d'une solution initiale à 0,5 % de soufre. Cependant, il montre bien l'efficacité des traitements les plus couramment employés dans la technique de la désulfuration des pétroles.

*Action des agents
sur des composés sulfurés pu*

TRAITEMENTS	RÉFÉRENCES	S LIBRE	SH ₂	S ₂ C	SO ₄ (CH ₃)
SO ₄ H ₂ 66° B.	12-13-14-16-18	0	0	0	100 %
SO ₄ H ₂ 53° B.	13	0	0	0	100 %
Plombite de soude	3-4-11	0	100 %	0	100 %
Soude à 10 %	2-11-13	0	100 %	0	100 %
Soude fondue 350°	17	—	100 %	—	100 %
Chlorure d'aluminium	5-14-15-16	—	0	—	—
SnCl ₂ , CuCl, TiCl ₄	6-19-23-24	—	0	0	—
Silice active	1-13-14-16	0	0	0	30 %
Terre à foulon	13-16-19	0	0	0	30 %
Alumine.	13	0	—	0	30 %
Oxydes métalliques	5	ε	100 %	0	—
Sodium fondu	19-20	100 %	100 %	—	100 %
Hypochlorites	8-9-10-12-19	0	50 %	30 %	100 %

*raffinage**solution dans le pétrole.*

MERCAPTANS		SULFURES		DISULFURES		THIOPHÈNE	TRIMÉTHYL- thiophène	SULFURE de penta- méthylène
éthylque	isoamylique	d'éthyle	de butyle	éthylque	propylique			
100 %	100 %	100 %	100 %	50 %	0	100 %	100 %	100 %
0	0	0	0	0	0	0	0	—
100 %	50 %	0	0	0	0	0	0	—
50 %	50 %	0	0	0	0	0	0	—
—	—	—	—	100 %	100 %	10 %	—	—
100 %	100 %	—	20 %	50 %	80 %	100 %	60 %	100 %
—	30 %	—	—	—	—	0	0	—
—	0	75 %	50 %	75 %	50 %	0	0	100 %
—	0	75 %	75 %	80 %	80 %	0	0	50 %
—	—	—	—	—	—	—	—	—
100 %	100 %	0	0	0	0	0	0	0
100 %	100 %	—	—	—	—	0	0	10 %
50 %	60 %	50 %	65 %	100 %	100 %	0	0	100 %

De ce tableau, nous tirerons les conclusions suivantes :

1^o L'acide sulfurique est d'un emploi presque universel et attaque pratiquement tous les types de produits sulfurés.

2^o Cl_3Al et les hypochlorites sont également de bons réactifs.

3^o La désulfuration du thiophène ne paraît réalisable qu'avec SO_4H_2 à 66° 3 et le chlorure d'aluminium.

En fait la désulfuration des distillats de cracking, dans lesquels — ainsi que nous l'avons exposé au chapitre 3 — le soufre se trouve surtout à l'état thiophénique ⁽²⁴⁾, est très pénible. Elle entraîne des pertes énormes en essence, car Cl_3Al ou SO_4H_2 altèrent profondément les carbures non saturés ⁽²³⁾.

*Désulfuration
des huiles
de schiste.*

Les travaux scientifiques effectués sur la nature des composés sulfurés des huiles de schiste sont tous d'accord pour admettre exclusivement la nature thiophénique. Aussi ne doit-on pas s'étonner de voir la littérature consacrer l'inefficacité des traitements désulfurants appliqués aux thiophènes et aux huiles de schiste. Aucune méthode industrielle n'a pu réaliser cette désulfuration économiquement. Nous avons vu que l'exploitation de schistes du Kimmeridge a dû être abandonnée par suite de la teneur élevée en soufre des huiles obtenues.

*Cas de nos
essences.*

L'analyse de nos essences nous a montré (chap. 4) que tout le soufre y est probablement engagé dans des composés thiophéniques comme dans la plupart des huiles de schiste de toutes origines. Le problème de leur désulfuration se pose donc dans toute son étendue. Par la nature et l'importance des produits qu'il faut éliminer le problème est entièrement différent de celui qui se pose pour les

pétroles : on ne peut le résoudre en appliquant un procédé industriel déjà existant.

Avant d'entreprendre des essais de désulfuration, il convient de connaître la teneur en thiophènes de l'essence à traiter, car ce n'est généralement pas sur le soufre, mais sur les composés dans lesquels il est engagé, que les réactifs agissent.

Or, s'il ne nous est pas possible de fixer un chiffre exact par l'analyse, du moins pouvons-nous le calculer assez approximativement. Si on se reporte au tableau des caractéristiques principales des thiophènes (chap. 4), on voit qu'on peut tabler sur 27 % comme teneur moyenne en soufre des thiophènes bouillant entre 80 et 200°. L'essence renfermant 4,8 % de soufre, sa richesse en thiophènes s'élève donc à :

$$\frac{4,8}{27} \times 100, \text{ soit } 18 \text{ à } 20 \% \text{ en poids, environ.}$$

Nous pouvons en conclure que tout procédé qui consistera à désulfurer l'essence en lui enlevant les produits thiophéniques qu'elle renferme, ne pourra avoir un rendement supérieur à 80 %. Du reste, l'extrême résistance du noyau thiophénique nécessite, pour sa destruction la mise en œuvre de moyens très énergiques auxquels ne résistent pas les carbures non saturés et même, en partie, les carbures benzéniques et les naphthènes. Il en résulte que, pour une désulfuration totale, le rendement en essences purifiées descend facilement en dessous de 70 %.

On saisit toute la difficulté du problème si on tient compte que, d'une part, la quantité de réactif à employer est proportionnelle à la perte qu'elle doit produire et que, d'autre part, il est une nécessité impérieuse pour l'industrie des schistes de ne provoquer qu'une faible perte en essence,

en utilisant des moyens bon marché. L'utilisation des pertes n'est pas toujours possible et, d'ailleurs, n'est pas souvent rémunératrice.

Ces considérations nous permettent de prévoir toutes les difficultés que rencontrera la désulfuration chimique des huiles. Elles mettent en lumière tout l'intérêt que présente l'hydrogénation catalytique, seul procédé qui permette, sans perte, de désulfurer et de stabiliser l'essence. C'est sur ce point qu'ont porté la presque totalité de nos efforts. Mais nous n'avons pas négligé les autres procédés dont nous allons exposer les résultats, après avoir étudié la répartition du soufre dans l'essence.

COURBES DE DISTILLATION ET DE RÉPARTITION DU SOUFRE DE L'HUILE

Avant d'entreprendre une étude de désulfuration, il est indispensable de connaître les courbes de distillation de l'essence et de répartition du soufre. Ces courbes sont, en effet, souvent éducatrices. Elles permettent, dans certains cas, de produire des huiles beaucoup moins sulfurées que les produits dont elles découlent en effectuant des coupures judicieuses pendant la distillation de ceux-ci. Nous ne citerons, comme exemple, que la distillation des phénols primaires, appliquée par MM. TRAVERS et FRANQUIN.

Nous avons donc déterminé les courbes ci-contre en effectuant la distillation d'une huile issue de schistes semblables aux nôtres. Toutefois, les chiffres notés ne doivent pas être considérés en valeur absolue car l'huile brute, prélevée après deux mois de stockage avait dû subir des modifications dues à des réactions internes et à des oxydations. La distillation était effectuée sous la pression atmosphérique et la rectification assurée par une bonne colonne à anneaux. Le soufre était dosé dans chaque fraction, par la méthode catalytique précédemment décrite.

Les chiffres obtenus sont les suivants :

TABLEAU.

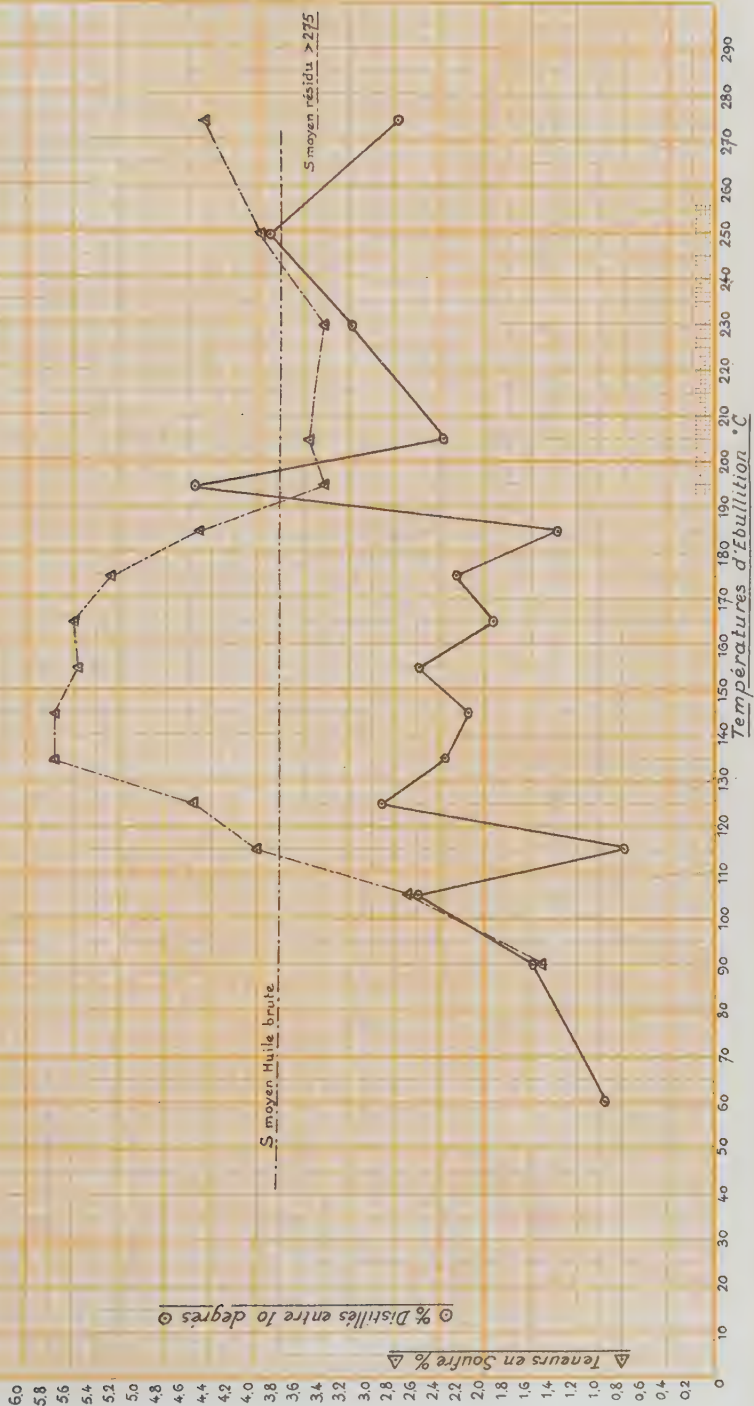
FRACTION n°	TEMPÉRATURE T °C	VOLUME % par fraction	% du total distillé	S % par fraction	OBSERVATIONS
1. . .	80	0,97	0,97	—	1 ^{re} goutte à 45°.
2. . .	80-100	1,60	2,57	1,54	Ne se colorent pas.
3. . .	100-110	2,60	5,17	2,63	Se colore fortement.
4. . .	110-120	0,80	5,97	4,00	Ne se colore que très peu.
5. . .	120-130	2,87	8,84	4,57	
6. . .	130-140	2,33	11,17	5,75	Se colore un peu.
7. . .	140-150	2,13	13,30	5,75	Se colorent fortement avec dépôt de gommess brunes.
8. . .	150-160	2,60	15,90	5,55	
9. . .	160-170	1,97	17,87	5,60	Se colore, sans gommess.
10. . .	170-180	2,27	20,14	5,28	Se colorent fortement mais sans déposer.
11. . .	180-190	1,40	21,54	4,48	
12. . .	190-200	4,73	26,27	3,33	Se colore très peu.
13. . .	200-220	4,76	31,03	3,56	Se colorent fortement avec dépôt de gommess brunes.
14. . .	220-240	6,50	37,53	3,43	
15. . .	240-260	7,84	45,37	3,94	
16. . .	260-275	5,66	51,03	4,46	
17. . .	> 275	48,97	—	3,45	Résidu.

La distillation de l'huile est accompagnée d'un violent départ d'hydrogène sulfuré, surtout à partir de 180°. On remarque, de plus, la présence d'un louche de soufre dans toutes les fractions.

Les résultats ci-dessus ne permettent guère d'effectuer une coupure intéressante au cours de la distillation, mais ils mettent en évidence la richesse en soufre de la fraction 100°-200°, précisément celle qui constitue les essences. Il est à remarquer l'absence de thiophène que la courbe fait prévoir et qui est confirmée par la réaction négative de l'isatine.

L'essence employée dans nos recherches est la fraction 100-200°, privée de SH_2 , S libre, bases et phénols (que la fraction ne renferme qu'en très faibles quantités) par lavage

COURBES de distillation et répartition du soufre de l'huile brute



avec la potasse concentrée (40 %), l'acide sulfurique à 10 % et agitation avec du mercure. Elle est séchée sur le sulfate de soude anhydre, puis redistillée.

Sa teneur en soufre est de 4,80 %. Au cours de distillation d'autres huiles, nous avons obtenu, pour les fractions correspondantes : 4,05 et 4,20 % de soufre.

DÉSULFURATION PAR VOIE PHYSIQUE

Nous avons vu que l'adsorption joue un grand rôle dans le raffinage des produits du pétrole et que la silice ⁽²⁵⁾, la bauxite ⁽²⁵⁾ et les terres décolorantes avaient été employées par certains auteurs pour décolorer et désulfurer les huiles de schiste et de pétrole.

Laissant de côté les tentatives de désulfuration au moyen de solvants appropriés (qui n'ont conduit GOODWARD ⁽²⁶⁾ qu'à des résultats très médiocres), nous avons appliqué au cas particulier de nos essences les principaux adsorbants employés dans l'industrie, à savoir : gel de silice, bauxite, terre de Floride, dans le but de faire un enrichissement, plutôt que de tenter une désulfuration totale.

Adsorption par le gel de silice.

Nous avons utilisé le gel PATRICK ⁽²⁷⁾, que nous avons appliqué à l'essence brute, puis à des solutions d'essence dans un pétrole.

Essence brute. 100 gr. d'essence sont mis à bouillir, au réfrigérant ascendant, deux heures, avec 175 gr. de sel pulvérisé (tamis 140). Après refroidissement et essorage, la teneur en soufre est passée de 4,80 à 3,95.

L'essence recueillie se colore encore à la lumière, *mais ne donne plus de gommes*. Son odeur est un peu moins forte que celle de l'essence initiale.

Elle est soumise à un second traitement, dans les mêmes conditions : 60 gr. d'essence avec 100 gr. de gel. Le soufre tombe à 3,80 % mais l'essence est encore jaune et d'odeur forte. Elle ne se colore pas davantage à la lumière.

Étant donné le volume d'adsorbant mis en jeu, les pertes par imbibition sont énormes. Après ces deux traitements, il ne reste plus que 50 gr. d'essence, bien que la désulfuration ait été faible (20 %).

Un troisième traitement porte la teneur en soufre de 3,80 à 3,72, soit une baisse insignifiante. L'essence recueillie a les mêmes caractéristiques que précédemment.

Dans les deux premières expériences, la silice s'est fortement colorée. Après son essorage, elle brunit très rapidement à l'air.

*Essence
en solution.*

Il était intéressant d'examiner l'adsorption des dérivés sulfurés de l'essence à une concentration plus basse que celle où ils se trouvent dans l'essence brute. On sait, en effet, que l'adsorption est d'autant plus forte que la concentration est plus faible. D'autre part, pour observer un phénomène important, il est nécessaire de placer un gros excès de silice par rapport au corps à adsorber.

Nous avons donc opéré avec une solution sensiblement $\frac{1}{20}$ d'essence brute dans un pétrole fortement raffiné sur Cl_3Al . Pour calculer le poids de silice à faire intervenir, nous nous sommes basé sur une adsorption de 2 millimolécules de soufre par gramme d'adsorbant, et nous avons pris un gros excès, soit dix fois, de silice active.

L'adsorption, comme précédemment, était faite par ébullition de deux heures au reflux. Après filtration, on dose le soufre dans le filtrat. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

NOMBRE d'ex- tractions	POIDS de gel.	VOLUME de l'essence		TENEURS EN S %		REMARQUES
		avant	après	avant	après	
	gr.	cc.	cc.			
1	75	200	160	0,221	0,187	Solution presque décolorée.
2	30	100	70	0,187	0,149	Solution décolorée.
3	15	60	45	0,149	0,120	Décolor. et désodor. complètement.
4	8	40	27	0,120	0,114	Id.
5	4	22	15	0,114	0,081	Id.
6	1,6	12	9	0,081	0,067	Id.

*Interprétation
des résultats.*

De prime abord, les résultats fournis par les deux précédentes séries d'expériences semblent contradictoires. On peut, pourtant, les expliquer aisément :

Les expériences sur l'essence brute montrent qu'en dessous d'une certaine teneur en soufre, le solvant est adsorbé autant que le corps dissous, ce qui explique pourquoi la teneur en soufre ne baisse plus sensiblement. La chute initiale de 20 % du soufre serait due à une classe de composés sulfurés. La perte de la coloration se fait très rapidement, puisqu'une seule extraction est presque suffisante.

La série des autres expériences peut s'expliquer en admettant que c'est toute l'essence et non seulement ses produits sulfurés qui est adsorbée, d'une façon normale, produisant ainsi la baisse continuelle du soufre. Ici encore les carbures non saturés sont adsorbés les premiers.

Autres adsorbants.

Bauxite.

La bauxite et la terre de Floride ont également été expérimentées afin de confirmer les résultats obtenus avec la silice active.

La partie active de la bauxite est constituée par l'alumine hydratée. Celle-ci, chauffée à 500°, perd de l'eau jusqu'à une teneur voisine de la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et acquiert un fort pouvoir adsorbant, qu'elle conserve si on la refroidit dans le vide. On a démontré que son pouvoir adsorbant est maximum vers 200°.

Nous avons fait lentement filtrer 50 gr. d'essence brute, à 200°, sur 200 gr. de bauxite pulvérisée. On recueille 41 gr. de distillat renfermant 4,5 de soufre et se colorant encore très fortement à la lumière.

*Terre
e Floride.*

15 gr. d'essence sont mis à bouillir avec 40 gr. de terre active, deux heures au reflux. Après refroidissement, le soufre, dosé dans le filtrat, est passé de 4,8 à 4,6. L'essence sort presque inchangée par ce traitement qui modifie à peine son odeur et lui laisse son aptitude à se colorer et à déposer.

De même le charbon actif en poudre paraît n'avoir aucune action sensible sur nos essences.

Conclusions.

L'adsorption se révèle donc inapte à effectuer la désulfuration de nos essences. Elle se heurte à la grande similitude de comportement des thiophènes et des carbures (principalement des carbures aromatiques que nos essences renferment probablement).

Bien que le groupement $\text{S} <$ du thiophène ait été décrit comme étant fortement adsorbé, il est probable que, dans notre cas, il ne joue pas seul et qu'il faille faire intervenir la molécule complète avec ses radicaux latéraux. D'ailleurs, la présence de composés plus adsorbables comme les carbures éthyléniques par exemple, et les dioléfines

surtout, paralyse l'adsorption du soufre. Il s'établit un équilibre d'adsorption, mais celui-ci est en faveur des carbures oléfiniques qui sont plus actifs (la couleur disparaît bien avant le soufre).

On ne peut donc envisager un procédé de purification des huiles de schiste basé sur les adsorbants, au moins en ce qui concerne l'élimination de la plus grande partie du soufre.

DÉSULFURATION PAR VOIE CHIMIQUE

Parmi tous les procédés appliqués à la désulfuration des pétroles, nous avons appliqué les principaux, à savoir :

En phase liquide : acide sulfurique concentré, chlorure d'aluminium, hypochlorite de soude, SnCl_2 , CuCl , plombite de soude, métaux divisés.

En phase vapeur : oxydes métalliques, métaux divisés, cracking sous la pression atmosphérique.

Action de l'acide sulfurique à 66° B.

L'acide sulfurique concentré est le premier réactif qui vient à l'esprit. Il est, en effet, l'agent de raffinage et de désulfuration le plus employé, tant à cause de son bas prix que par l'énergie avec laquelle il réagit. Remarquons, toutefois, que GURWITSCH⁽²⁸⁾ le déconseille dans le cas de distillats très sulfurés ($\text{S} > 1\%$). L'acide sulfurique agit sur les thiophènes en les dissolvant et en réagissant chimiquement. La solution sulfurique obtenue est susceptible de dissoudre des carbures, d'où les pertes.

Nous opérons dans une éprouvette graduée, bouchée à l'émeri, qui permet de lire rapidement les variations de volume. 50 cc. d'essence brute (4,80 % S) sont énergiquement agités avec 15 cc. d'acide sulfurique concentré. Il se produit un échauffement notable, qu'on combat en plongeant l'éprouvette dans l'eau froide. L'acide se colore fortement et devient noir; son volume augmente considé-

blement. Il se dégage SO_2 après quelques jours de repos.

Après décantation, il reste 28 cc. d'essence fortement colorée. Nous la lavons à la soude, puis à l'eau, et la redistillons finalement. Le point sec est reporté vers 250° , alors que l'essence initiale passe intégralement entre 100 et 200° .

Après distillation, l'essence recueillie a une odeur agréable de carbures aromatiques. Elle est parfaitement incolore et est parfaitement stable à la lumière. La richesse en soufre est passée de 4,80 à 1,22 %.

Traitée de nouveau dans les mêmes conditions, par 5 cc. d'acide sulfurique, l'essence est réduite à 24 cc., tandis que sa teneur en soufre tombe à 0,12.

Ces traitements suppriment donc plus de 50 % de l'essence. On ne peut donc songer à appliquer industriellement ce procédé.

Il faut remarquer que l'essence initiale renfermait moins de 50 % de thiophènes et de carbures non saturés, dont la somme atteint, au maximum : $20 + 10$, soit 30 % du volume. C'est la dissolution d'une partie de l'essence dans les boues acides nécessairement très importantes, qui est la cause de cette perte. Il semble que ce soit là le principal écueil pour la désulfuration par l'acide sulfurique.

Quoi qu'il en soit, ces expériences montrent que nos thiophènes sont absorbés par l'acide sulfurique concentré, si on insiste suffisamment. Ils suivent donc, dans ce cas, la loi générale.

Action du chlorure d'aluminium.

Le chlorure d'aluminium anhydre réagit sur la quasi-totalité des produits sulfurés et notamment sur les thio-

phènes. Le mécanisme de cette action n'est pas bien connu. On sait qu'il se produit des polymérisations, et qu'il se forme SH_2 et Al_2S_3 . Malheureusement, ce réactif a contre lui son prix de revient (car il n'est pas régénérable) et une activité trop grande qui provoque non seulement la perte des thiophènes et des carbures non saturés, mais encore celle d'une partie des naphènes et des carbures benzéniques (5 % au moins). Aussi son emploi est-il évité le plus possible dans l'industrie.

100 cc. d'essence sont mis à bouillir avec 4 gr. de Cl_3Al au réfrigérant ascendant. Il se produit un fort dégagement de SH_2 au début de l'opération. Après dix heures d'ébullition, le dégagement se fait encore mais à très faible débit. Si on ajoute alors de nouveau 4 gr. de Cl_3Al , le dégagement repart avec intensité, puis diminue progressivement. Après quarante heures d'ébullition, il ne se dégage presque plus d'hydrogène sulfuré.

Une nouvelle addition de réactif ne produit plus de dégagement gazeux.

L'essence est alors rouge. Si, *sans la changer de ballon*, on la distille alors, elle passe rouge, mais un lavage alcalin la rend incolore. Il faut éviter entre les deux opérations, le contact de la vapeur d'eau qui, agissant sur les produits de la réaction, est susceptible de régénérer les thiophènes ⁽¹⁴⁾.

L'essence obtenue est parfaitement incolore. Elle possède une odeur très agréable de carbures aromatiques. C'est une des plus pures que nous ayons pu obtenir. Sa teneur en soufre est de 0,04 %. Elle est parfaitement stable.

Mais l'opération ne se fait qu'avec un rendement de 67 %, soit une perte de $\frac{1}{3}$ de l'essence. Même si on négligeait le prix du réactif employé, cette perte est certaine-

ment prohibitive de sorte que le traitement au chlorure d'aluminium paraît, lui aussi, ne pas être utilisable.

Action du plombite de soude.

Nous ne rappellerons ici que les résultats obtenus au cours de l'analyse de l'essence (chap. 4). Ce réactif, si couramment utilisé aux États-Unis, ne provoque, dans notre cas, aucune baisse sensible du soufre. Ce fait est très compréhensible puisque le plombite est le réactif type des mercaptans et que ceux-ci sont absents de nos essences.

Action des sels réducteurs.

Ainsi qu'il a été dit, le chlorure stanneux a été proposé par MAIHLE pour désodoriser et décolorer les phénols et les hydrocarbures. MM. TRAVERS et FRANQUIN ont appliqué le chlorure cuivreux à la désulfuration des phénols primaires, avec un certain succès.

Or, disons de suite que, si d'après MAIHLE le chlorure stanneux attaque lentement le thiophène, avec formation de SH_2 , nous avons vérifié que cette action est extrêmement pénible et lente. En fait, avec une solution benzénique de thiophène pur, renfermant 1 % de soufre, on n'observe qu'un très faible dégagement de SH_2 , à peine sensible au papier à l'acétate de plomb. Si on traite, par 5 gr. de SnCl_2 anhydre, 50 cc. de la solution précédente, quarante-huit heures à l'ébullition, la teneur en soufre baisse de 1,00 % à 0,968 %.

D'autre part, dans les mêmes conditions, le chlorure cuivreux ne semble pas avoir d'action sur le thiophène. Il réagit principalement sur les mercaptans et un peu sur les sulfures neutres. Si on fait bouillir une solution benzé-

nique de thiophène avec CuCl on n'observe pas trace de formation de SH_2 .

Nous avons traité, au réfrigérant ascendant 50 gr. d'essences, au moyen, d'une part, de 5 gr. de SnCl_2 et, d'autre part, 5 gr. de CuCl . L'ébullition était maintenue vingt-quatre heures, puis l'essence était distillée.

Dans les deux cas, l'essence recueillie avait une odeur encore très désagréable, mais un peu améliorée cependant. Elle se colorait encore fortement à la lumière mais ne donnait plus de gommages.

Dans le cas du chlorure cuivreux, le soufre est passé de 4,20 à 4,02 %. On n'observe aucun dégagement de SH_2 . Dans le cas du chlorure stanneux cependant, un papier à l'acétate noircit légèrement. Le soufre du distillat est de 3,96 contre 4,20 % avant traitement. Si les sels ont quelque responsabilité dans les baisses du soufre observées, nous pensons qu'il faut surtout les attribuer aux pertes pendant la redistillation de l'essence après traitement.

Quoi qu'il en soit, les sels réducteurs ne sont pas non plus applicables à nos essences, tant pour leur désulfuration que pour leur décoloration.

Action des métaux divisés.

Le procédé FRASCH, qui consiste à faire bouillir les essences au contact de métaux tels que cuivre, étain, plomb, ne s'applique qu'aux distillats souillés par des mercaptans. Ceux-ci, d'ailleurs, ne réagissent pas toujours. Il n'est pas viable dans le cas des thiophènes, dont le soufre est trop stable pour se fixer sur les métaux.

Nous l'avons néanmoins appliqué à nos essences dans le but de trouver, là encore, une preuve indirecte de l'absence de mercaptans. Ainsi, après une ébullition de vingt

heures en présence de poudre de cuivre réduit, de plomb, d'étain et d'oxydes de ces métaux, le soufre est passé de 4,8 à 4,6. Comme dans les expériences précédentes, cette faible baisse est peut-être due aux pertes durant l'ébullition et la distillation après traitement.

De ces traitements, l'essence sort à peu près identique à elle-même. Elle se colore et dépose encore fortement.

Désulfuration en phase vapeur.

Dans le procédé FRASCH, on achève l'épuration en faisant passer les vapeurs à 300° sur des oxydes de Pb, Cu, Sn, dans le but d'arracher leur soufre aux mercaptans résistants. Les sulfures neutres sont aussi un peu attaqués, mais on a montré qu'il y a formation intermédiaire de mercaptans et de carbures non saturés.

Partant de cette idée, nous avons examiné l'action des métaux divisés et des oxydes sur les vapeurs d'essence, à des températures variées espérant que l'insuccès de la méthode FRASCH était dû à la température trop basse à laquelle nous opérons.

Nous avons d'abord pensé diviser les métaux à la surface d'un adsorbant, de la silice par exemple. Malheureusement, la quantité de métal fixé par gramme de silice est trop faible pour permettre d'envisager, même au laboratoire, une réalisation dans cette voie. Le métal ne sert pas, dans ce cas, de catalyseur, mais est transformé en sulfure désormais inactif. On peut ainsi calculer que 10 cc. d'essences à 4,8 % de soufre suffiraient à saturer complètement 50 gr. de gel recouvert de cuivre.

A défaut de support inerte, nous avons utilisé les différents contacts désulfurants en tournures fines, ou à l'état réduit : nickel réduit, cuivre réduit, monel (alliage

Cu-Ni) en tournures, CuO et SnO_2 en poudre. Ces corps étaient placés dans un tube chauffé électriquement, qui en renfermait 150 à 200 gr. Les vapeurs d'essences y passaient, entraînées par l'azote ou l'hydrogène, à la vitesse régulière de 5 cc. à l'heure.

*Cuivre
et Monel.*

Ces métaux étaient employés en fines tournures dont on bourrait le tube chauffé. Avant leur utilisation réelle, ils étaient réduits à 400° par l'hydrogène. Les résultats fournis par l'application de ces deux métaux étant les mêmes, nous les avons groupés. Ce sont :

A 300° C, l'essence, dans un courant d'azote, sort complètement inchangée. Le métal, attaqué par l'acide azotique, ne laisse aucun résidu de carbone de cracking. De plus, il n'y a pas de soufre fixé sur ces métaux.

A 450°, dans l'azote, l'essence sort à peu près inchangée. $\text{S \%} = 4,8$ après comme avant. Toutefois, il apparaît des traces de cracking car les métaux, dissous dans l'acide azotique, laissent un faible résidu de carbone. Il n'y a pas non plus de soufre fixé sur les métaux utilisés.

Nickel réduit.

Celui-ci était obtenu par calcination du nitrate de nickel pur et réduction, à 350° par l'hydrogène, de l'oxyde obtenu. Les essences sont conduites dans un courant d'azote.

A 300° dans les conditions précédentes, l'essence sort jaune et possède une forte odeur. Elle se colore aussi aisément que le produit initial.

$\text{S \%} = 4,5$ au lieu de 4,8 % auparavant.

A 450°, le distillat obtenu se colore un peu plus rapidement que l'essence initiale. Il en a l'odeur forte :

$\text{S \%} = 4,5$ contre 4,8 %.

Après cette expérience, le nickel analysé présente de petites quantités de carbone de cracking, *mais ne renferme pas trace de soufre*. La faible baisse de soufre observée serait donc plutôt due à une perte ou à l'adsorption par le nickel qu'à une réaction chimique.

Oxydes
Pb, Sn, Cu. Nous n'avons fait qu'une expérience à 450°, en présence de litharge, SnO_2 et CuO . Les vapeurs d'essence étaient conduites dans l'azote. Comme on peut s'y attendre, l'essence sort inchangée.

$\text{S } \% = 4,7$ contre 4,8 auparavant.

L'oxyde de cuivre paraît avoir été réduit.

Cracking désulfurant.

L'idée du cracking désulfurant est très ingénieuse. Au lieu d'opérer le cracking sur des masses inertes, l'industrie utilise souvent des oxydes ou des métaux qui ont pour but de fixer le soufre des produits traités. Cette opération présente un double avantage. Alors que le soufre des gasolines ne réagit pas à température plus basse, l'état naissant des molécules au moment du cracking favorise l'intervention des métaux divisés ou de leurs oxydes. D'autre part, le cracking des produits sulfurés qui préexistent dans les essences de pétrole, conduit à des thiophènes dont l'élimination est très difficile.

Il faut toutefois remarquer que la base même du procédé est la nature non thiophénique des composés sulfurés présents dans les essences. Les thiophènes, en effet, sont extrêmement résistants à l'action de la chaleur. Leur cracking ne peut donc s'effectuer sans que les autres catégories de carbures de l'essence n'en ressentent profondément les

conséquences. Ainsi, FARAGHER ⁽²⁹⁾ note que, quand on étudie le cracking du thiophène, on peut trouver, dans le produit craqué, plus de soufre que dans le produit initial. La raison en est que le thiophène, qui n'est pas détruit à 870°, est beaucoup plus stable que les solvants dans lesquels on l'a placé.

Effectivement, à 625°, dans un courant d'hydrogène, en présence de tournures de monel, les essences subissent un cracking profond. Sur 50 cc. passés, on n'en recueille que 35, fortement colorés. Mais l'odeur est très améliorée et se rapproche de celle des xylènes. La distillation du produit recueilli montre un palier important, vers 140° (température d'ébullition des xylènes et des thioxènes). Il y a de plus 10 % environ de naphtaline.

Le dosage du soufre indique 6,8 % contre 4,8. Le monel, analysé, renferme du carbone de cracking, *mais pas trace de soufre*.

Nous n'avons pas poursuivi plus loin ces essais. Les faits que nous venons d'exposer montrent que les carbures, et notamment les carbures non saturés, sont moins résistants au cracking que les thiophènes de sorte que le cracking désulfurant, dans notre cas, est voué à l'insuccès. Notons que ce cracking effectué avec l'huile brute sous pression donnerait peut-être de meilleurs résultats étant donnée la stabilité décroissante des noyaux thiophéniques lorsqu'ils sont lourdement chargés de chaînes latérales.

En tous cas, nos expériences montrent une fois de plus l'extrême stabilité du noyau thiophénique et la difficulté qu'il y a à faire entrer son soufre en réaction, toutes choses qu'on pouvait supposer, *a priori*, mais qu'il était bon de vérifier.

CONCLUSIONS

Comme dans le cas des procédés physiques, les méthodes chimiques de désulfuration se heurtent à l'inertie chimique des thiophènes.

Il semble que les réactifs qui détruisent les thiophènes attaquent trop profondément l'essence et causent une perte trop élevée pour qu'on puisse envisager leur application directe à la désulfuration des huiles de schistes. Cependant, nous n'avons pas fait de systématique en vue de réduire les pertes : traitements fractionnés, traitements combinés, de sorte que nous ne pouvons savoir jusqu'où on pourrait élever le rendement. On ne pourra toutefois, dépasser 80 % puisque l'essence renferme environ 20 % de thiophènes.

Nos expériences nous ont montré que *les thiophènes ne sont probablement pour rien dans l'odeur et la couleur des essences, puisque nous avons préparé, par cracking, une essence d'odeur très agréable et renfermant près de 7 % de soufre.*

De même, les traitements à l'acide sulfurique concentré peuvent fournir des essences encore sulfurées (1 ou 2 % de soufre) mais très stables à l'air et inodores.

Le tableau ci-contre résume nos différents essais de désulfuration.

TABLEAU.

TRAITEMENTS	% DE S		PERTES % d'essences	REMARQUES
	avant	après		
Silice, 1 ^{er} traitement. .	4,80	3,95	40 %	Décol. surtout
Bauxite, 1 ^{er} traitement.	4,80	4,50	18 %	
Floridine, 1 ^{er} traitem.	4,80	4,60	—	
SO ₄ H ₂ 66° B ^é , 1 ^{er} trait.	4,80	1,22	44 %	Essence stable
SO ₄ H ₂ 66° B ^é , 2 ^e trait.	1,22	0,12	52 % tot.	Essence stable
Cl ₃ Al, 1 ^{er} traitement.	4,80	0,04	33 %	Essence stable
Plombite de soude, 1 ^{er} traitement. . .	4,80	4,80	0	
SnCl ₂ , 1 ^{er} traitement.	4,20	3,96	0	
CuCl, 1 ^{er} traitement. .	4,20	4,05	0	
Métaux divisés ébulli- tion.	4,80	4,80	0	
Cu — Monel 350°. . .	4,80	4,80	—	
Cu — Monel 450°. . .	4,80	4,80	—	
Nickel réduit 350°. . .	4,80	4,50	—	
Nickel réduit 450°. . .	4,80	4,40	—	
Oxydes Sn, Pb, Cu, 450°.	4,80	4,80	—	
Cracking 625°.	4,80	6,8	30 %	Enrichit en S.

BIBLIOGRAPHIE

1. WATERMAN et PERQUIN. — *Brennst. Chem.* **6**, 255. (1926).
2. VESSELOWSKI et KALICHEWSKY. — *Ind. Eng. Chem.* **22**, 181. (1931).
3. LACHMANN. — *Ind. Eng. Chem.* **22**, 354. (1931).
4. OTT et REID. — *Ind. Eng. Chem.* **21**, 879. (1930).
5. WOOD, LOWRY et FARAGHER. — *Ind. Eng. Chem.* **16**, 1116. (1924).
6. MAIHLE (A.). — *J. usines à gaz.* **51**, 104. (1927).
- 6 bis. BILLHEIMER et REID. — *Am. Chem. Soc.* **52**, 4338. (1930).
7. BIRCH et NORRIS. — *Chem. Soc.* **127**, 1934. (1925).
8. NAPHTALI. — *Brennst. Chem.* **11**, 282. (1930).
9. RABECK. — *Brennst. Chem.* **11**, 189. (1930).
10. BORGSTROM. — *Ind. Eng. Chem.* **22**, 249. (1930).
11. MALISOFF et MARKS. — *Ind. Eng. Chem.* **23**, 1114. (1931).
12. BIRCH et NORRIS. — *Ind. Eng. Chem.* **21**, 1087. (1929).
13. WOOD, SCHEELY et TRUSTY. — *Ind. Eng. Chem.* **18**, 189. (1926).
14. YOUTZ et PERKINS. — *Ind. Eng. Chem.* **21**, 610. (1930).
15. HALLER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim.* 1896, p. (1095).
16. YOUTZ et PERKINS. — *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1247. (1927).
17. YOUTZ et PERKINS. — *Ind. Eng. Chem.* **21**, 610. (1930).
18. BORGSTROM, BOST et MC. INTIRE. — *Ind. Eng. Chem.* **22**, 87. (1930).
19. WOOD, GREENE et PROVINE. — *Ind. Eng. Chem.* **18**, 823. (1926).
20. SCHLEIBER. — *Ber.* **48**, 1821. (1915).
21. FRANQUIN. — *Thèse Nancy.* (1932).
22. COMPAGNIE MINES NŒUX ET VICOIGNE. — *Brev. Fr.* n° 691-118. (1929).
23. *Ind. Eng. Chem.* **19**, 189. (1927.) Éditorial.
24. KITTRICK. — *Ind. Eng. Chem.* **21**, 585. (1929).
25. SALADINI. — *Ind. Chimica.* **5**, 1482. (1930).
26. GOODWARD. — *Ind. Eng. Chem.* **21**, 693. (1929).
27. PATRICK et GRIMM. — *Am. Chem. Soc. J.* **43**, 2144. (1921).
28. GURWITSCH. — *Bases scientifiques du traitement des huiles.*
29. FARAGHER, MORREL CORNAY. — *Ind. Eng. Chem.* **20**, 527. (1928).

CHAPITRE VI

THÉORIE DE LA CATALYSE DE DÉSULFURATION

But.

On sait que MoO_2 est un catalyseur de l'hydrogénation des phénols industriels très employé en raison de sa résistance particulière au soufre que ceux-ci renferment toujours. Les auteurs qui l'ont étudié indiquent, en effet, que MoS_2 qui pourrait se former par réaction de MoO_2 sur SH_2 libéré par l'hydrogénation des produits sulfurés, est également un catalyseur de la même réaction ⁽¹⁾.

Nous avons personnellement vérifié que MoO_2 et MoS_2 sont des catalyseurs de désulfuration (hydrogénation des thiophènes) sous la pression atmosphérique. Mais, tandis que ces corps semblent donner de bons rendements dans le cas des phénols, MoO_2 , dans le cas de l'hydrogénation désulfurante sous la pression atmosphérique, perd rapidement une bonne partie de son activité, tandis que MoS_2 conduit à de faibles rendements.

Or, il est bien connu que le soufre est, en général, un poison des catalyseurs métalliques d'hydrogénation. Le platine, le nickel, le cuivre réduits, par exemple, perdent rapidement toute activité si les produits traités renferment du soufre, même à l'état de traces. Ne pouvant donc choisir un catalyseur de désulfuration parmi les métaux puisque ceux-ci sont empoisonnés par le soufre, ni parmi les oxydes puisque ceux qui possèdent des propriétés catalytiques reconnues (Cr_2O_3 , V_2O_5 , TaO_2 , MoO_2) se transforment tous dans les sulfures correspondants sous l'action de SH_2 , nous avons été amené à étudier la catalyse d'hydrogénation par les sulfures métalliques.

Cette étude théorique n'ayant pas été effectuée, — nous montrerons, de plus, que l'hydrogénation des phénols sur MoS_2 est différente de l'hydrogénation des thiophènes sur le même catalyseur — nous avons dû approfondir le mécanisme de ces réactions catalytiques, afin de rechercher ensuite scientifiquement, le meilleur catalyseur de désulfuration.

Bibliographie.

Depuis la découverte fondamentale de SABATIER ⁽²⁾, de nombreuses recherches ont été effectuées en vue d'éclaircir le mécanisme de l'hydrogénation catalytique sur les métaux réduits. La plupart des théories énoncées font intervenir une activation des molécules réagissantes, à la surface du métal. Mais, comme il s'agirait d'une action spécifique des métaux, la catalyse sur les oxydes ou les sulfures métalliques est en dehors de ces théories.

Notons que SCHMIDT ⁽³⁾, partant de considérations théoriques sur les champs de force des atomes métalliques, a été amené à cette conclusion que, seuls, les métaux étaient doués du pouvoir catalytique (pour l'hydrogénation). D'après cet auteur, tous les oxydes catalyseurs (d'hydrogénation) possèdent, à leur surface, un peu du métal réduit qui serait le siège véritable de l'activité catalytique. On serait ainsi, de façon simple, ramené au cas général.

Malheureusement, la faible réductibilité, par l'hydrogène, de certains oxydes catalyseurs tels que ZnO , V_2O_3 , Cr_2O_3 , aux températures où se font les catalyses, est un argument dont certains auteurs se sont servi pour rejeter la théorie de SCHMIDT et émettre d'autres hypothèses. C'est ainsi, par exemple, que VAUGHEN et LAZIER ⁽⁴⁻⁵⁾ admettent une « spécificité » des oxydes catalyseurs, sorte de sélectivité dans les réactions d'hydrogénation. Ces auteurs montrant qu'à 400°, MoO_2 (par exemple) catalys

la réduction de l'acétone (corps oxygéné) et est complètement inactif vis-à-vis de l'éthylène, concluent que les oxydes sont susceptibles d'hydrogéner la liaison $> C = O$ et non la liaison $> C = C <$.

Ces conclusions ont probablement été énoncées trop rapidement, car nous avons pu réaliser une hydrogénation quantitative des carbures non saturés de nos essences, sur l'oxyde de molybdène. Nous donnerons, plus loin, une explication des faits mentionnés par VAUGHEN et LAZIER.

La théorie récemment émise par M. AUDIBERT ⁽⁶⁾, ayant pour base la présence d'un corps réduit, ce qui n'est pas *toujours* le cas dans l'hydrogénation sur les oxydes, ne peut donc — *du moins directement* — s'appliquer à ces exemples de catalyses. Mais, ajoutée à la théorie que nous développerons plus loin, elle permet de comprendre et de se représenter le mécanisme de la catalyse sur les oxydes ou les sulfures, de façon très simple.

Ainsi, on n'a pas encore donné de théorie sûre de l'hydrogénation catalytique en présence des oxydes métalliques. Quant à la théorie de la catalyse sur les sulfures, elle n'a pas du tout été étudiée.

Ayant incidemment trouvé qu'un catalyseur MoO_2 renfermait, après usage, plus de molybdène que ne l'indique sa formule, nous avons pensé que la théorie de SCHMIDT pouvait se trouver vérifiée dans ce cas.

L'hypothèse de la présence d'un peu de métal réduit à la surface des oxyde et sulfure de molybdène nous ayant permis de donner une explication simple à tous les faits que nous avons observés, nous nous sommes d'abord attaché à en donner une démonstration expérimentale que nous allons exposer.

RECHERCHE DU MÉTAL DANS UN CATALYSEUR COMPOSÉ

Nous ne traiterons, dans ce chapitre, que du cas du molybdène, le plus délicat et que nous avons le plus étudié. Nous tenterons ensuite d'extrapoler aux autres métaux les conclusions tirées de l'exemple du molybdène.

Bibliographie.

L'étude de la réduction par l'hydrogène des oxydes et sulfures de molybdène a fait l'objet de travaux de GUICHARD ⁽⁷⁾, de CHAUDRON ⁽⁸⁾ et de PARRAVANO ⁽⁹⁾.

GUICHARD a montré que, chauffé dans l'hydrogène à température croissante, le trioxyde MoO_3 se transforme d'abord, plus ou moins complètement, en dioxyde MoO_2 , sans formation de produits intermédiaires. D'après cet auteur, MoO_2 serait stable dans l'hydrogène jusqu'à 470° . Au delà de cette température, cet oxyde serait réduit en molybdène métallique, *directement sans qu'on puisse mettre en évidence d'oxyde intermédiaire* (Mo_2O_3 , par exemple, dont l'hydrate est connu).

CHAUDRON a étudié les équilibres correspondants (voir courbes, p.).

Le trisulfure de molybdène MoS_3 , est peu stable sous l'action de la chaleur. L'hydrogène le réduit soit à l'état de MoS_2 , si la température est inférieure à 500° , soit à l'état de molybdène si la température est plus élevée (PARRAVANO). La réduction de MoS_2 est plus difficile que celle de MoO_2 . Mais elle conduit également directement au

métal sans formation de sulfures intermédiaires (Mo_2S_3 , par exemple, qui est stable aux températures élevées), dont l'auteur a déduit l'absence de la variance du système obtenu.

PARRAVANO note, de plus, que l'équilibre



dans le sens indiqué est atteint rapidement, tandis que de son côté, CHAUDRON a remarqué que l'action de la vapeur d'eau sur le molybdène :



se fait seulement au-dessus de $600\text{--}650^\circ$, c'est-à-dire dans une zone de température où l'équilibre est déjà très déplacé dans l'autre sens. La facilité avec laquelle SH_2 réagit peut, à notre avis, être expliquée par la dissociation de ce corps aux températures où on opère.

Problème.

Le problème délicat était la reconnaissance et le dosage du molybdène à côté de ses oxydes.

Nous disons ses oxydes. En effet, nous ne pouvions être sûr, *a priori*, étant donnée la méthode d'analyse employée par nos prédécesseurs, de l'absence totale de l'oxyde Mo_2O_3 , à côté de Mo et MoO_2 . Les auteurs précédents en effet, suivaient la formation des oxydes par la simple perte de poids d'une nacelle chauffée dans l'hydrogène. Il est, dès lors, bien évident, que s'il se formait des traces de Mo_2O_3 elles passeraient inaperçues. Celles-ci pouvant fausser complètement nos conclusions, il était de première importance pour nous de pouvoir les reconnaître à coup sûr.

Dans les autres exemples de réductions d'oxydes ou

de sulfures que nous avons étudiés, la formation d'un composé intermédiaire n'a pas été signalée. Il n'en est pas de même dans le cas du molybdène où on peut, *a priori*, supposer la présence du Mo_2O_3 . Nous avons élucidé cette question, afin de réfuter une objection qui pouvait être opposée à la théorie que nous développerons plus loin.

Avant d'exposer comment nous y sommes parvenu, nous décrirons d'abord deux mises au point, l'une d'un dosage du molybdène et de ses oxydes, puis l'autre relative à la préparation de l'hydrate rouge du molybdène tétravalent.

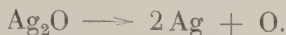
*Dosages du molybdène,
de ses oxydes et sulfures purs.*

Nous avons repris la méthode de SMITH ⁽¹⁰⁾. Cet auteur a signalé que le molybdène réduit le nitrate d'argent en s'oxydant quantitativement en acide molybdique MoO_3 .

Nous avons pu vérifier, avec du molybdène pur, que cette réaction est rigoureuse. De plus, nous avons remarqué qu'elle se produit également avec MoO_2 , MoS_2 et Mo_2O_3 . x H_2O , qui sont transformés quantitativement en dérivés du molybdène hexavalent. La réaction peut se faire à froid, même avec des produits calcinés. Cependant, elle n'est totale qu'à l'ébullition, où, d'ailleurs, elle est à peu près instantanée.

Évidemment, on ne peut, par ce procédé, doser les constituants d'un mélange. Mais on a un excellent moyen de doser avec une grande précision l'oxygène consommé par un mélange d'oxydes, pour se transformer en MoO_3 . Ainsi, pour oxyder en acide molybdique, il faut, par atome de molybdène, 1 atome d'oxygène dans le cas de MoO_2 ou MoS_2 , $\frac{3}{2}$ atomes d'oxygène dans le cas de Mo_2O_3 ou

Mo_2S_3 , enfin, 3 atomes dans le cas de Mo métallique. Chaque atome d'oxygène est fourni par deux atomes d'argent suivant la réaction :



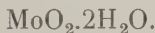
Pour faire le dosage, il suffit de faire bouillir quelques instants un volume connu de nitrate d'argent additionné d'un grand excès d'ammoniaque, avec le corps à analyser, puis de filtrer et de doser l'excès d'argent, au sulfocyanure, dans le filtrat acidifié par l'acide nitrique.

Pour vérifier cette méthode, nous avons préparé MoO_2 pur par réduction dans l'hydrogène, à 400° , de MoO_3 pur, et traitement du produit réduit par l'ammoniaque à l'ébullition. Le corps obtenu est séché à 400° dans l'hydrogène.

Pour 0,2000 gr. de ce produit, nous avons dû verser 31,20^{cc} de nitrate d'argent $\frac{\text{N}}{10}$. La lecture théorique est de :

$$\frac{20,000 \times 0,2}{128} = 31,25^{\text{cc}}$$

Préparation de l'hydrate rouge



C'est incidemment que nous avons mis au point cette préparation. Elle sort du cadre de cette étude, mais comme elle est assez intéressante, nous la décrirons.

Nous préparons l'hydrate divalent $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le seul hydrate divalent défini, en réduisant à l'ébullition une solution *neutre* de molybdate de soude, par une solution *neutre* de sulfate d'hydrazine.

Si le milieu est très légèrement acide, il ne se produit

aucune réduction, même à l'ébullition, sans doute parce que c'est la base et non le sel qui réagit. Si le milieu est alcalin, ce qu'on serait tenté de réaliser pour libérer l'hydrazine, le bleu de molybdène qui se forme intermédiairement, très insoluble, précipite, et la réaction s'arrête. C'est d'ailleurs une méthode connue pour préparer ce corps ⁽¹¹⁾.

En milieu neutre (au tournesol) la liqueur chauffée devient d'abord verte, puis bleue, brune et, enfin, rouge sombre. On a ainsi obtenu l'hydrate colloïdal qui ne tarde pas à flocculer complètement. Au cours de cette réduction, le milieu reste neutre car à toute molécule d'hydrazine décomposée correspond la libération d'une molécule de soude provenant du molybdate réduit.

L'hydrate obtenu filtre bien. Il est parfaitement stable à l'air, contrairement à l'hydrate brun $\text{MoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, non défini, qui est très oxydable. Ses solutions acides paraissent bien se conserver. Mis au contact de soude, il se transforme en l'hydrate brun.

Pour en déterminer la formule, nous avons dosé le molybdène et l'oxygène sur le produit séché sur Cl_2Ca . Le molybdène est déterminé de deux façons : calcination du produit, au moufle, à l'état d'acide molybdique, titrage alcalimétrique de ce dernier. L'oxygène a été dosé par la méthode précédemment décrite et, de plus, déduit par différence de pesées au cours de la calcination. L'eau est déterminée par différence.

Dosage de l'oxygène, au nitrate d'argent.

Pesée : 0,200 gr.

$$\text{NO}_3 \text{ Ag } \frac{\text{N}}{10} = 24,30^{\text{cc}}.$$

Calcination :

Pesée : 0,500 gr.

MoO_3 obtenu : 0,4364.

$$\text{Contrôle: } \text{KOH} \frac{\text{N}}{5} \times 1,028 = 29,50^\circ$$

(chiffre théorique : 29,46).

d'où : eau :

$$0,500 - \frac{0,4364 \times 128}{144} = 0,1120,$$

soit 22,4 %.

En résumé :

	$\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	
	Calculé	Trouvé
Mo total %	58,54	58,19
O actif %	9,76	9,72
Eau %	21,95	22,4
O actif		
Mo total	1,000	1,002

On voit qu'il s'agit d'un mélange de $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, avec 0,45 % d'eau.

L'action de l'hydrazine s'arrête donc exactement au stade tétravalent. Pour obtenir l'hydrate trivalent (que nous avons utilisé), il faut l'action du zinc sur la solution chlorhydrique de molybdate d'ammonium. Nous avons ainsi isolé une poudre noire, très oxydable, dont la formule correspond à un mélange d'environ 70 % d'hydrate trivalent et de 30 % d'hydrate tétravalent. Comme le décrit GUICHARD, cet hydrate chauffé est attaqué par l'eau qu'il libère, et se transforme en MoO_2 et MoO_3 . On n'a donc jamais pu isoler le sesquioxyde anhydre.

Dosage du molybdène à côté de ses oxydes et sulfures.

Pour rechercher une réaction sûre de reconnaissance du molybdène métallique, nous avons opéré sur un mélange de molybdène réduit et des hydrètes tri et tétravalents,

persuadé que ces hydrates réagiraient plus énergiquement que les oxydes correspondants préparés par voie sèche. Nous avons essayé un grand nombre de réactions de réduction ou d'oxydation; en aucun cas nous n'avons pu différencier nettement le molybdène d'avec ses oxydes hydratés. D'autre part, la réaction du bleu de molybdène, décrite comme spécifique du métal qu'on oxyde par l'air, en milieu ammoniacal, ne nous ayant donné aucune garantie de fidélité, nous l'avons abandonnée.

Or, nous avons observé que l'oxyde MoO_2 , préparé par réduction à 400° , ne réduit que lentement, à froid, l'hydrate d'argent ammoniacal, alors que, dans ces conditions, le métal réagit instantanément et presque complètement. En étudiant cette réaction, nous avons été amené à trouver que la différence entre ces vitesses est encore plus grande dans le cas du chlorure d'argent ammoniacal.

Mais comme, dans ce cas, l'hydrate trivalent réagit, lui aussi, instantanément, on ne peut se tirer d'embarras qu'en dosant le rapport $\frac{\text{O}}{\text{Mo}}$ dans le filtrat d'une attaque par le chlorure d'argent ammoniacal.

*Discussion
des erreurs.*

On conçoit aisément que ce procédé ne soit applicable que si les mesures sont suffisamment précises. Nous allons montrer que les différences entre Mo , Mo_2O_3 et MoO_2 , jointes à la précision des dosages, permet de décider, même dans le cas de petites teneurs ou Mo ou Mo_2O_3 .

Supposons un mélange renfermant ces trois corps, et admettons l'absence totale de MoO_3 , qu'on peut toujours facilement enlever par un lavage alcalin. Nous faisons l'attaque de ce mélange par une solution ammoniacale de chlorure d'argent dans les conditions décrites plus loin. MoO_2 ne réagit pratiquement pas, tandis que le métal Mo

passé en solution presque quantitativement. Comme nous ne pouvons savoir, *a priori*, si Mo_2O_3 réagit ou non dans ces conditions, nous ferons successivement les différentes hypothèses.

La méthode d'analyse est basée sur la détermination du rapport :

$$\frac{\text{oxygène consommé}}{\text{molybdène total, ou MoO}_3}.$$

Le traitement ci-dessus, oxydant Mo , Mo_2O_3 et MoO_2 , en MoO_3 , les rapports $\frac{\text{O}}{\text{Mo}}$ théoriques sont respectivement de 3, 1,5 et 1 pour ces corps.

Or, MoO_3 peut être connu avec une erreur inférieure à 1 %, si son poids atteint 50 mgr.; l'oxygène consommé, qui se ramène à un dosage très précis d'argent, est déterminé avec une erreur très faible, que nous négligerons devant la première. L'erreur maxima sur le rapport $\frac{\text{O}}{\text{Mo}}$ atteint donc 1 %.

PREMIÈRE HYPOTHÈSE : Mo_2O_3 réagit quantitativement.

Dans ce cas, il faut étudier sa reconnaissance, à côté de Mo qui réagit également.

Or, si on admet une erreur de 1 % sur les rapports $\frac{\text{O}}{\text{Mo}}$, ceux-ci pourront donc varier :

de 3 ± 1 %, soit de 3,03 à 2,97 pour Mo pur, et
de $1,5 \pm 1$ %, soit de 1,515 à 1,485 pour Mo_2O_3 pur.

Quand on mélange Mo_2O_3 à Mo , le rapport $\frac{\text{O}}{\text{MoO}_3}$ global obtenu sera compris entre 3 et 1,5. Il en résulte que la plus petite quantité x de Mo_2O_3 décelable à côté de

Mo devra être supérieure à celle qui ferait baisser le rapport $\frac{O}{Mo}$ de 3,03 à 2,97. Appliquons la loi des mélanges.

Si on a x Mo_2O_3 et $1 - x$ Mo dans le mélange, on peut écrire, en admettant l'erreur la plus défavorable sur Mo_2O_3 :

$$3,03 (1 - x) + 1,485 x < 2,97$$

d'où :

$$x > \frac{3,03 - 2,97}{3,03 - 1,485}$$

Soit :

$$x > 4 \%$$

Ainsi, il faut au moins 4 % de Mo_2O_3 par rapport à Mo, pour pouvoir affirmer Mo_2O_3 .

DEUXIÈME HYPOTHÈSE : Mo_2O_3 ne réagit pas du tout.

Mo_2O_3 , dans ce cas, restera à côté de MoO_2 dans le résidu de l'attaque. Comme on peut, dans l'analyse du résidu, partir de poids plus importants, le rapport $\frac{O}{Mo}$

peut être déterminé au $\frac{1}{200^e}$. Les rapports correspondants

à Mo_2O_3 et MoO_2 pourront donc varier :

de $1,5 \pm 0,5$ %, soit de 1,507 à 1,493 pour Mo_2O_3 et
de $1 \pm 0,5$ %, soit de 1,005 à 0,995 pour MoO_2 .

Par un raisonnement analogue au précédent, on montrerait que la quantité minima y de Mo_2O_3 décelable à côté de MoO_2 doit satisfaire l'inégalité :

$$0,995 (1 - y) + 1,507 y > 1,005$$

d'où :

$$y > \frac{1,005 - 0,995}{1,507 - 0,995}$$

soit :

$$y > 2 \%$$

TROISIÈME HYPOTHÈSE : Mo_2O_3 réagit un peu, de façon à être dissimulé tant à côté de Mo que de MoO_2 . Il faudrait qu'il se partageât entre Mo et MoO_2 , proportionnellement aux quantités relatives de ces deux corps, ainsi qu'aux seuils de sensibilité. Supposons, dans cette hypothèse, un mélange de MoO_2 et Mo, à 10 % de Mo. On voit que la plus grande quantité z de Mo_2O_3 qui pourrait y être introduite, sans qu'on puisse ensuite la déceler, serait :

$$z = 4 \% \times \frac{10}{100} + 2 \% \times \frac{90}{100} = 2,20 \%,$$

chiffre peu différent du précédent (deuxième hypothèse).

En résumé, il résulte de ces calculs qu'on peut reconnaître environ 2 % de MoO_3 à côté de MoO_2 , et 4 % de Mo_2O_3 à côté de Mo.

*Mode
opératoire.*

L'analyse demande deux essais :

1° Une attaque, de une minute, à froid, par le chlorure d'argent ammoniacal, à la suite de laquelle on dose :

- a) Sur le filtre : l'argent réduit, mêlé au résidu;
- b) Dans le filtrat : l'acide molybdique dissous.

Le dosage de l'argent réduit, qui détermine l'oxygène consommé, s'effectue en traitant le résidu, à chaud, par $NO_3 H$ dilué et en titrant volumétriquement l'argent solubilisé.

Pour doser l'acide molybdique dissous, on chasse, par ébullition, l'ammoniaque du filtrat, on acidule légèrement par ClH et sépare le chlorure d'argent précipité. On dose ensuite le molybdène par précipitation sous pression de SH_2 et grillage ⁽¹²⁾. On contrôle MoO_3 obtenu, par un alcali titré.

Ces deux dosages fournissent le rapport $\frac{O}{Mo}$ dans la partie qui réagit sur ClAg.

2° Une attaque de cinq minutes, à l'ébullition, par un volume connu de $NO_3 Ag$, appliquée au résidu obtenu précédemment. Ce résidu, non pesé, renferme MoO_2 , peut-être Mo_2O_3 , et l'argent réduit. L'attaque à chaud dissout tout, sauf l'argent réduit. On sépare celui-ci par filtration et amène le filtrat à un volume connu. Sur une prise, on dose l'argent en excès (ce qui fournit l'oxygène consommé); sur une autre prise, on dose l'acide molybdique total, ce qui donne le rapport $\frac{O}{Mo}$ relatif au résidu inattaqué à froid, par ClAg ammoniacal.

Ce que nous avons dit au sujet des oxydes de molybdène s'applique intégralement aux sulfures. Par analogie, nous avons admis la présence possible du sesquisulfure Mo_2S_3 .

Vérifications.

La méthode précédente a été appliquée à du molybdène réduit, à MoO_2 réduit pur, et à un mélange de ces corps.

Molybdène seul.

Essai : 50 mgr.

Traitement ClAg à froid :

$$KSCN \frac{N}{40} \times 1,021 : 29,40^{\circ}$$

Soit :

$$\frac{96 \times 1,021 \times 29,40}{60} = 48,1 \text{ mgr. Mo.}$$

Traitement $NO_3 Ag$, à chaud :

$$NO_3 Ag \frac{N}{40} : 31,0^{\circ}$$

Soit :

$$\frac{96 \times 31,0}{60} = 49,6 \text{ mgr. Mo.}$$

Dosage MoO₃, après traitement à froid :

$$\text{MoO}_3 = 72 \text{ mgr.}$$

$$\text{Contrôle : KOH } \frac{\text{N}}{15} \times 1,029 : 15,4^{\text{cc}} \text{ (val. théor. } 15,45^{\text{cc}}).$$

$$\text{Rapport : } \frac{\text{O}}{\text{Mo}} = 3. \frac{48,1}{96} \times \frac{144}{72} = 3,005 \text{ (val. théor. : 3).}$$

Le métal employé renferme donc :

$$\frac{49,6}{50} = 99,2 \% \text{ de Mo.}$$

La quantité de Mo qui réagit à froid sur ClAg, est :

$$\frac{48,1}{49,6} = 97 \%$$

MoO₂ pur (voir p. 153).

Essai : 200 mgr.

Traitement ClAg à froid : une minute :

$$\text{KSCN } \frac{\text{N}}{10} : 0,0^{\text{cc}}.$$

Cinq minutes :

$$\text{KSCN } \frac{\text{N}}{10} : 0,1^{\text{cc}}.$$

Traitement à NO₃ Ag à chaud :

$$\text{NO}_3 \text{ Ag } \frac{\text{N}}{10} : 31,20^{\text{cc}},$$

soit :

$$\frac{128 \times 31,20}{20.000} = 199,5 \text{ mgr.,}$$

corps pratiquement pur.

Dosage MoO₃ dans l'attaque précédente :

MoO₃ : 224,1 mgr.

$$\text{Rapport : } \frac{\text{O}}{\text{Mo}} = \frac{199,5}{128} \times \frac{144}{224,1} = 1,003$$

Mélange : 2 gr. MoO₂ + 50 mgr. Mo.

Essai : 1.000 mgr. (soit 975,6 mgr. MoO₂ et 24,4 mgr. Mo à 99,2 %).

Traitement ClAg à froid :

$$\text{KSCN } \frac{\text{N}}{10} \times 1,021 : 14,3^{\text{e}}$$

soit :

$$\frac{96 \times 1,021 \times 14,3}{60} = 23,4 \text{ mgr. Mo,}$$

au lieu de :

$$24,4 \times 0,992 = 24,2 \text{ placés.}$$

Dosage MoO₃ : 35 mgr.

$$\text{Rapport : } \frac{\text{O}}{\text{Mo}} = 3 \times \frac{23,4}{96} \times \frac{144}{35} = 3,005.$$

Mélange MoO₂ — Mo, à 0,244 % Mo.

Essai : 1 gr.

Traitement ClAg à froid :

$$\text{KSCN } \frac{\text{N}}{25} \times 1,021 : 3,4^{\text{e}},$$

soit :

$$\frac{3,4 \times 1,021 \times 60}{96} = 2,17 \text{ mgr. (au lieu de 2,42).}$$

Pour d'aussi faibles teneurs, on ne peut doser le rapport $\frac{\text{O}}{\text{Mo}}$. Il faut 1 % de Mo au moins pour qu'on puisse faire cette détermination avec sécurité.

*Réduction par l'hydrogène
des oxydes et sulfures
de molybdène.*

La réduction par l'hydrogène des oxydes et sulfures de molybdène nous a conduit aux résultats suivants :

1° Après douze heures de réduction à $450^{\circ} \pm 5^{\circ}$, dans un courant d'hydrogène sec, l'oxyde MoO_3 est quantitativement transformé en MoO_2 . Il ne renferme plus trace soluble dans l'ammoniaque (MoO_3 non réduit) et ne réagit pas à froid sur ClAg ammoniacal. L'analyse a donné les chiffres suivants (sur 0,1 gr.) :

$\text{No}_3 \text{ Ag } \frac{\text{N}}{10} : 15,6^{\text{cc}}$ (théorique : 15,63).

MoO_3 (par grillage direct) : 112 mgr. (théorique : 112,50).

Rapport : $\frac{\text{O}}{\text{Mo}} = 1,000$.

2° Si on poursuit l'action de l'hydrogène vingt-quatre heures à la même température, le résidu réduit réagit à froid, sur ClAg , et déplace la quantité d'argent correspondant à 0,08 % de Mo. Au bout de quarante-huit heures, ce chiffre est devenu 0,230. Ces faibles teneurs ne permettaient pas de déterminer le rapport $\frac{\text{O}}{\text{Mo}}$ relatif à la partie

réagissant sur ClAg. Mais le résidu insoluble de l'attaque à ClAg a été analysé. Nous avons trouvé :

Oxygène consommé :

$$\text{NO}_3\text{Ag}, \frac{\text{N}}{10} : 39,00^{\text{e}}$$

MoO_3 : 279 mgr.

d'où :

$$\text{Rapport} : \frac{\text{O}}{\text{Mo}} = \frac{39,00}{20} \times \frac{144}{279} = 1,008$$

ce qui exclut la présence de Mo_2O_3 dans l'insoluble.

3^o Après douze heures de chauffage à 440° dans l'hydrogène, MoS_3 est quantitativement transformé en MoS_2 (rapport $\frac{\text{O}}{\text{Mo}}$ trouvé : 1,003).

Après quarante-huit heures de réduction, il apparaît une réaction sur ClAg, qui correspond à 0,07 % de Mo. Le résidu de l'attaque au chlorure d'argent est encore MoS_2 (rapport $\frac{\text{O}}{\text{Mo}}$ trouvé : 1,003).

Analyse des catalyseurs au molybdène.

Bien que sûre, la présence de molybdène métallique en aussi faibles quantités ne permettrait pas d'étayer solidement une théorie. Mais la méthode employée dans les expériences précédentes ne correspond pas à la réalité. Dans la pratique de l'hydrogénation, en effet, on opère en présence de vapeurs d'hydrocarbures.

Or, il est un fait bien connu, que les matières organiques sont en général douées d'un pouvoir réducteur supérieur à celui de l'hydrogène. Le processus est mal connu, mais il est probable qu'elles agissent comme car-

bone (ou oxyde de carbone) naissant. Rappelons que EHRENFELD ⁽¹³⁾, faisant passer à 500° de l'acétylène sur MoO_3 , trouve un résidu plus réduit que MoO_2 , qu'il croit être du carbure de molybdène. Nous pensons qu'il s'agissait peut-être d'un mélange de carbone et de molybdène réduit, car, à 500°, le carbone naissant, ne donne pas de carbure avec Mo. Cette réaction ne se fait qu'au-dessus de 1.500°. A cette température, un fil de molybdène, chauffé électriquement dans la vapeur de naphthaline, se recouvre de carbone de décomposition sans qu'on puisse mettre de carbure en évidence ⁽¹⁴⁾.

L'oxyde de carbone a, lui aussi, un pouvoir réducteur supérieur à celui de l'hydrogène quand la température ne dépasse pas 700° (voir courbes relatives à la réduction de TuO_2 par CO ⁽²⁴⁾, p. 178). PARRAVANO ⁽²²⁾ note également que la réduction des sulfures se fait, par le graphite, à une température plus basse que celle nécessitée par l'hydrogène. Il se forme S_2C .

Nous avons donc repris les expériences précédentes de réduction, en chargeant l'hydrogène de vapeurs d'hydrocarbures. Nous avons employé l'éther de pétrole, corps stable puique composé de paraffines simples, et une essence de pétrole, légère, renfermant 10 % de carbures non saturés, et dépourvue de soufre. Avant de passer sur les produits à étudier, l'hydrogène barbotait dans ces liquides, maintenus à température constante. On fait ainsi passer, en douze heures : 24 litres d'hydrogène et 75 à 100 cc. d'hydrocarbures.

1° Réduction de MoO_2 .

Résultats.

Dans le cas de l'essence renfermant des carbures non saturés, l'apparition du molybdène métallique est massive : 11,4 % après douze heures d'action à 440-450°.

Dans les mêmes conditions, l'éther de pétrole donne 6,3 % de Mo. Le métal apparaît en paillettes brillantes qu'il est facile de caractériser parce qu'elles réagissent instantanément à froid sur ClAg ammoniacal et deviennent gris d'argent.

L'analyse complète de l'oxyde réduit par l'essence est la suivante :

Traitement Cl Ag à froid :

Essai : 500 mgr.

$$a) \text{ KSCN } \frac{\text{N}}{10} \times 1,021 : 34,95^{\text{cc}}$$

soit :

$$\frac{96}{60} \times 1,021 \times 34,95 = 57 \text{ mgr. Mo, ou } \frac{57}{500} = 11,4 \% \text{ Mo}$$

$$b) \quad \text{MoO}_3 = 84,5 \text{ mgr.}$$

d'où :

$$\text{Rapport : } \frac{\text{O}}{\text{Mo}} = \frac{34,95 \times 1,021}{20} \times \frac{144}{84,5} = 3,02.$$

Traitement NO₃ Ag à chaud du résidu de l'attaque précédente.

Essai : 250 mgr. environ.

$$a) \quad \text{NO}_3 \text{ Ag } \frac{\text{N}}{10} = 40,80 \text{ cc.}$$

$$b) \quad \text{MoO}_3 = 292 \text{ mgr.}$$

d'où :

$$\text{Rapport : } \frac{\text{O}}{\text{Mo}} = \frac{40,80}{20} \times \frac{144}{292} = 1,006.$$

Ces chiffres permettent de conclure à l'absence de Mo₂O₃, tant à côté du métal que dans le résidu.

2^o Réduction de MoS_2 .

Dans les conditions où a été traité l'oxyde MoO_2 , on trouve dans MoS_2 :

0,4 % de Mo avec l'éther de pétrole;

0,9 % de Mo avec l'essence oléfinique.

Ces chiffres ont été obtenus par la réaction sur le chlorure d'argent. L'analyse complète du sulfure réduit par l'essence est la suivante.

Traitement ClAg à froid.

Essai : 2,500 gr.

$$a) \quad \text{KSCN} \frac{10}{\text{N}} \times 1,021 : 13,7^{\text{cc}},$$

soit :

$$13,7 \times 1,021 \times \frac{96}{60} = 22,4 \text{ mgr. Mo, ou } \frac{22,4}{2,500} = 0,896 \%$$

$$b) \quad \text{MoO}_3 = 33,3 \text{ mgr.}$$

d'où :

$$\text{Rapport : } \frac{\text{O}}{\text{Mo}} = \frac{13,7 \times 1,021}{20} \times \frac{144}{33,3} = 3,03.$$

Traitement NO_3Ag à chaud du résidu de l'attaque précédente.

Essai : 250 mgr. environ.

$$a) \quad \text{NO}_3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10} = 38,1^{\text{cc}}$$

$$b) \quad \text{MoO}_3 = 273,5 \text{ mgr.}$$

d'où :

$$\text{Rapport : } \frac{\text{O}}{\text{Mo}} = \frac{38,1}{20} \times \frac{144}{273,5} = 1,005.$$

Dans ce cas également il ne peut donc y avoir Mo_2S_3 .

Conclusions.

De l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude de la réduction des oxydes et sulfures de molybdène, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1^o Nous avons vérifié les travaux de GUICHARD. L'hydrogène *seul* ne permet pas — à moins d'insister longuement — d'obtenir Mo à partir de MoO_2 , au-dessous de 450°;

2^o Il semble bien que la réduction ne conduise pas, ainsi que le pense GUICHARD, à la formation de Mo_2O_3 , mais au métal;

3^o En présence d'hydrocarbures, l'hydrogène réduit MoO_2 en molybdène métallique à basse température. La présence d'essences abaisse de quelque 200° la température à laquelle on obtient le métal. La stabilité de l'essence paraît avoir une influence;

4^o Ainsi que les courbes permettent de le prévoir, le sulfure de molybdène est plus difficilement réductible que l'oxyde. Néanmoins, la libération du métal est très nette. Dans ce cas également, il semble qu'il n'y ait pas formation de Mo_2S_3 intermédiairement.

THÉORIE DE L'HYDROGÉNATION SUR LES SULFURES

Le résultat théorique le plus intéressant des travaux précédents est que la présence d'hydrocarbures dans l'hydrogène modifie considérablement les conditions de la réduction des oxydes et sulfures. Ce que nous avons trouvé pour le molybdène est probablement vrai dans le cas de tous les métaux. On peut donc dire, d'une façon tout à fait générale, que les hydrocarbures abaissent considérablement, par rapport à l'hydrogène seul, la température à partir de laquelle on peut libérer les métaux de leurs oxydes ou sulfures.

Ainsi, le principal argument opposé à SCHMIDT par VAUGHEN et LAZIER perd une bonne partie de sa valeur. L'étude que nous avons faite devrait être étendue et surtout appliquée au cas des oxydes les plus difficilement réductibles, tels que Cr_2O_3 , U_3O_8 , V_2O_5 , ZnO .

Si les quantités de molybdène métallique que nous avons trouvées sont assez faibles, nous pensons qu'elles sont néanmoins suffisantes pour expliquer la catalyse. En effet, il est aujourd'hui bien établi que la surface des catalyseurs métalliques est loin d'être complètement active. La catalyse est localisée dans des « centres actifs » qui ne représentent qu'une faible fraction de la surface totale. La preuve est qu'il suffit de traces — généralement in-

fimes — de poisons pour supprimer toute activité catalytique. Nous avons calculé, d'après les mesures de densité de métaux réduits actifs, faites par AUDIBERT, que, dans le cas d'un nickel réduit très actif, il y a environ 10 % d'atomes actifs, d'après la théorie du même auteur.

Mécanisme.

Les données bibliographiques et les expériences que nous avons faites sur la stabilité du noyau thiophénique (voir chapitre précédent) permettent de penser qu'il n'y a pas réaction chimique entre les thiophènes et le catalyseur. On pourrait admettre que le soufre des thiophènes s'unit soit au métal, soit au sulfure, MoS_2 , pour donner un sulfure réductible. Cette hypothèse permettrait d'expliquer la catalyse d'hydrogénation des thiophènes, mais le soufre thiophénique est si stable que ce processus paraît peu probable.

Il serait plus logique d'admettre que le molybdène, réduit de ses oxyde ou sulfure possède une activité catalytique au même titre que le nickel, le fer, le cuivre réduits. Le mécanisme de l'hydrogénation pourrait dès lors être celui qu'on a admis pour tous les métaux réduits : activation des molécules réagissantes, et surtout de l'hydrogène (15 à 20).

Remarquons en passant que les expériences d'hydrogénation sur le molybdène métallique ont conduit FRANQUIN (21) et nous-même à des résultats presque nuls. Cela tient sans doute à ce que le métal utilisé avait été réduit à trop haute température, ce qui lui avait fait perdre son activité catalytique. De même, le nickel réduit à 600° ne possède pas de propriétés catalytiques (17).

*Théorie
d'Audibert.*

Parmi les théories qui ont été données pour expliquer la catalyse sur les métaux, celle récemment émise par

M. AUDIBERT permet de se représenter les phénomènes de façon simple. Elle peut se résumer ainsi :

Quand on réduit un métal de son oxyde — ou, d'une façon générale, d'un composé de ce métal — les atomes du métal réduit se trouveraient aux nœuds du réseau cristallin de l'oxyde et non aux nœuds du réseau du métal. Si la température de réduction est suffisamment basse, le passage d'un réseau cristallin à l'autre se ferait mal; les atomes du métal réduit se trouveraient donc aux nœuds d'un réseau dont certaines mailles seraient distendues. Les champs atomiques n'étant dès lors plus neutralisés réciproquement, comme dans un cristal, il en résulterait un champ résiduel, dans lequel les molécules d'hydrogène seraient activées (certains auteurs ^(15 à 18) disent atomisées).

Si on admet que le molybdène réduit de l'oxyde ou du sulfure est le siège véritable de l'activité catalytique, la théorie d'AUDIBERT peut très bien s'appliquer. Le mécanisme serait le même pour que l'hydrogénation sur le métal réduit, avec cette différence — *essentielle* — que *le métal ne se forme qu'au sein de la catalyse, au lieu d'être préparé à l'avance.*

Quoi qu'il en soit, nous pensons qu'on peut rendre responsable de l'hydrogénation le molybdène réduit, soit par l'hydrogène, soit par les hydrocarbures. Mais, ce que nous avons dit au sujet de ce métal a des chances d'être vrai dans le cas de tous les sulfures de métaux actifs. Dans ces cas, en effet, les explications purement chimiques, qui tendraient à attribuer la catalyse au sulfure et non au métal réduit, peuvent être rejetées. Rappelons que les thiophènes sont stables à plus de 200° sur le sodium ⁽²¹⁾ ainsi qu'à 500° sur le nickel réduit (chapitre précédent). Il faut l'action du potassium fondu pour arracher,

difficilement d'ailleurs, le soufre au noyau thiophénique ⁽²¹⁾.

Partant de cette idée que seuls des métaux réduits pouvaient posséder la propriété d'hydrogéner les thiophènes, nous avons fait les séries d'expériences que nous allons décrire maintenant.

VÉRIFICATIONS ET APPLICATIONS

Vérifications.

La conséquence directe de notre théorie est que, pour être catalyseur d'hydrogénation, un oxyde ou un sulfure doit être réductible dans les conditions où se fait la catalyse. Mais, *a priori* déjà, il semble évident que cette condition nécessaire ne soit pas suffisante : il faut, en effet, que le métal libéré soit doué de propriétés catalytiques.

*Détails
expérimentaux.*

Nous avons vérifié ce point de vue en effectuant l'hydrogénation de thiophène pur et d'essence de schiste sur un certain nombre d'oxydes et de sulfures. Dans ces expériences, le thiophène (puriss. Schuchardt) était employé en solution benzénique. La teneur choisie (0,202 % de soufre) est telle qu'elle permet de déceler de petits phénomènes. Les essences employées renfermaient 4,20 % de soufre (thiophénique). L'hydrogénation était mesurée par dosage du soufre avant et après chaque expérience. Afin de rendre comparables les résultats de toutes les expériences, le volume du catalyseur était maintenu constant et égal à 25 cc. Les vapeurs passaient, à la vitesse de 5 cc. à l'heure, entraînées par l'hydrogène, dont le débit était maintenu à 5 litres à l'heure. La température était de 450°.

Résultats.

Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau ci-après.

450° — CATALYSEURS	THIOPHÈNE % S avant : 0,202		ESSENCE % S avant : 4,20	
	% S après	Désulfuration	% S après	Désulfuration
TuO ₂	0	100 %	2,98	29 %
Mo O ₂	0	100 %	3,12	21 %
Tu S ₂	0,040	80 %	3,61	14 %
Mo S ₂	0,089	66 %	3,86	8 %
V ₂ O ₃	0,202	0	4,20	0
V ₂ S ₃	0,202	0	4,20	0
Cr ₂ S ₃	0,202	0	4,20	0
Zn O. . . .	0,202	0	—	—
Zn S. . . .	0,202	0	—	—

Nous avons également effectué, à température plus élevée, l'hydrogénation du thiophène sur ZnO, V₂S₃ et V₂O₃. A 625-635°, il n'y a aucune baisse de soufre. On peut donc dire que ces corps ne sont pas des catalyseurs de désulfuration au moins dans les conditions de température et de pression où nous avons opéré.

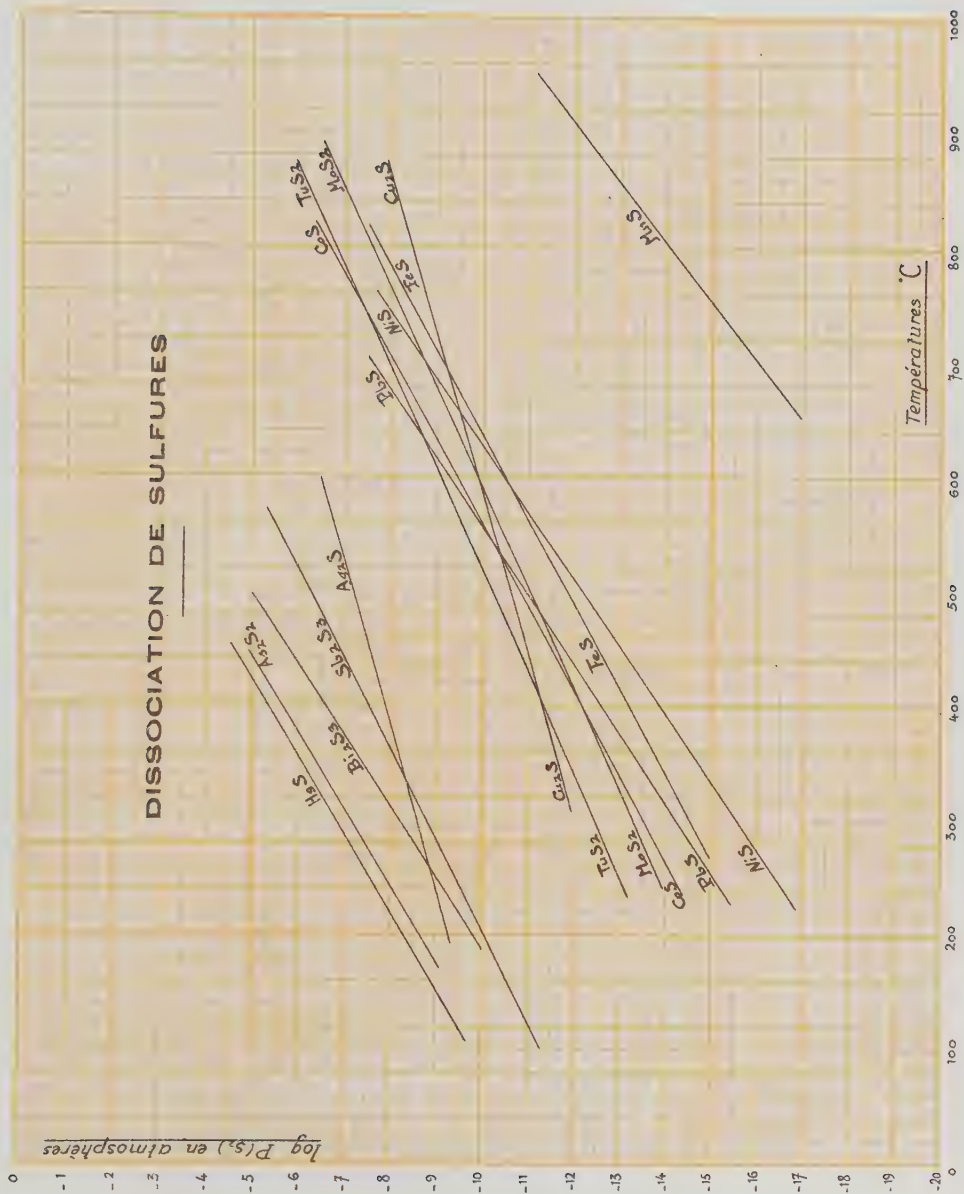
Or, les métaux engagés dans ces combinaisons : Cr, V, Zn, sont parfois utilisés dans certains catalyseurs. Mais, donnant des oxydes ou sulfures très irréductibles, ils sont bloqués et ne produisent pas de catalyse.

Conséquences.

Les expériences précédentes apportent une première confirmation à notre manière de voir. Les conséquences et les applications qu'on peut en tirer sont également très intéressantes.

Les résultats précédents ont été obtenus avec des oxydes ou sulfures complètement irréductibles. Le plus

DISSOCIATION DE SULFURES



réductible d'entre eux, ZnS , admet, à l'équilibre, une pression de SH_2 de 10^{-4} , à 650° , pour la réaction :



Mais, comme le montre la figure ci-contre, les sulfures de fer, nickel, cobalt, étain, etc... sont un peu réductibles. Nous les avons donc étudiés au point de vue catalyse de l'hydrogénation du thiophène.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons classé les résultats obtenus avec des sulfures de métaux dont l'activité catalytique est reconnue, tout en étant différente d'un métal à l'autre : Ni, Cu, Co et Fe.

SULFURES	T °C	DISSOCIATION log PS_3	THIOPHÈNE 0,202 % S	
			° S après	Désulfuration
NiS	395	— 14	0,202	0
	470	— 12,6	0,190	6 %
	580	— 10,9	0,140	32,5 %
	650	— 9,6	0,020	91 %
CoS	535	— 11,5	0,197	2,5 %
	545	— 10,2	0,160	24 %
	640	— 8,9	0,080	60 %
FeS	400	— 13,2	0,202	0
	555	— 11,2	0,180	12 %
	640	— 9,8	0,100	50 %
Cu_2S	440	— 10,8	0,198	2 %
	540	— 10,2	0,178	42 %
	640	— 9,3	0,146	28 %

Les conditions expérimentales étaient les mêmes que précédemment. Nous avons, de plus, fait varier la tempé-

rature afin de vérifier la marche des phénomènes. Mais nous n'avons malheureusement pas pu appliquer ces résultats aux essences qui craquent spontanément et s'enrichissent en soufre au-dessus de 520-530° (voir chapitre précédent).

On voit que la désulfuration croît avec la température. Mais le résultat le plus intéressant est qu'*en présence de nickel on peut désulfurer un produit à 0,2 % de soufre, pourvu qu'on élève suffisamment la température. Les catalyseurs au nickel, fer, cuivre, cobalt ne sont donc empoisonnés par le soufre que dans le domaine de température où les sulfures correspondants ne sont pas réductibles.*

On voit également que les résultats ne sont pas comparables d'un métal à l'autre. Le sulfure le plus réductible, Cu_2S , est précisément celui qui donne la désulfuration la moins bonne. Il faut probablement voir dans ce fait la conséquence de l'activité catalytique plus réduite pour le cuivre que pour les autres métaux étudiés. Rappelons qu'au-dessous de 300°, le cuivre n'hydrogène pas le thiophène, alors que, dans ces conditions, le nickel réduit est un catalyseur énergique. Il en résulte que le nickel est vite empoisonné (à cette température) par le thiophène, tandis que le cuivre y est insensible. Aussi peut-on faire sur le cuivre réduit des hydrogénations douces, en présence de thiophène ⁽²³⁾ sans risquer l'empoisonnement du catalyseur.

Applications.

En nous basant sur la théorie que nous avons développée dans les paragraphes précédents, nous avons recherché le catalyseur idéal de désulfuration dont nous avons pu prévoir les conditions optima de fonctionnement.

Choix
du catalyseur.

Un catalyseur de désulfuration ne peut être choisi parmi les métaux ou leurs oxydes puisque ceux-ci se transforment en sulfures sous l'action de SH_2 . Il sera donc choisi parmi les sulfures métalliques **réductibles à l'état de métal « actif »**.

La réductibilité d'un sulfure n'est, en effet, pas une condition suffisante. Les expériences suivantes le montrent bien. Elles ont été faites avec les sulfures de Tu , Mo , Sn , Sb . Ces deux derniers métaux donnent (p. 174) des sulfures plus réductibles que ceux de Tu ou Mo , mais ils ne sont pas, à notre connaissance, doués de propriétés catalytiques.

Les conditions expérimentales étaient les mêmes que précédemment.

450° CATALYSEURS	THIOPHÈNE % S avant : 0,202		ESSENCES % S avant : 4,20	
	% S après	Désulfuration	% S après	Désulfuration
Tu S_2	0,040	80 %	3,61	14 %
Mo S_2	0,089	66 %	3,86	8 %
Sb_2S_3	0,198	ε	4,20	0
Sn S_2	0,195	3 %	4,20	0

Toutes nos tentatives faites en vue d'activer les sulfures d'antimoine et d'étain, à savoir : mélange avec charbon actif, élévation de la température, sont demeurées vaines. Nous n'avons pas utilisé les sulfures de mercure et d'arsenic qui sont plus réductibles encore mais se volatilisent dans un courant d'hydrogène.

Comme conclusion de ces expériences, nous avons adopté le sulfure de tungstène dans nos recherches. Celui-ci, plus réductible que le sulfure de molybdène, conduit à des rendements meilleurs. Disons cependant qu'on ne peut

affirmer que l'augmentation du rendement soit uniquement due à la plus grande réductibilité du sulfure de tungstène. Rien ne prouve, en effet, que le tungstène n'est pas meilleur catalyseur que le molybdène.

La spécificité des métaux dans le pouvoir hydrogénant est encore mal expliquée. Peut-être la théorie d'AUDIBERT permettrait-elle d'en concevoir une explication. Il suffirait d'admettre, en effet, que le changement de réseau, sur lequel est basée cette théorie de l'activité catalytique, est d'autant plus aisé que les atomes sont plus mobiles, c'est-à-dire que la température de réduction est plus voisine du point de fusion du métal. Ainsi, d'après la théorie d'AUDIBERT, si les atomes d'un métal sont suffisamment mobiles, au moment de leur réduction, pour prendre immédiatement leur place dans le réseau cristallin qui leur est propre, il ne pourra se produire de centres actifs et, par conséquent, de phénomène catalytique. Mais, pour intéressante qu'elle puisse être, cette idée n'est qu'une hypothèse que nous donnons en passant.

Utilisation
du catalyseur.

Considérons l'hydrogénation désulfurante sur un sulfure. Les conditions optima d'utilisation de ce catalyseur seront celles qui permettront la formation de la plus grande quantité possible de métal réduit.

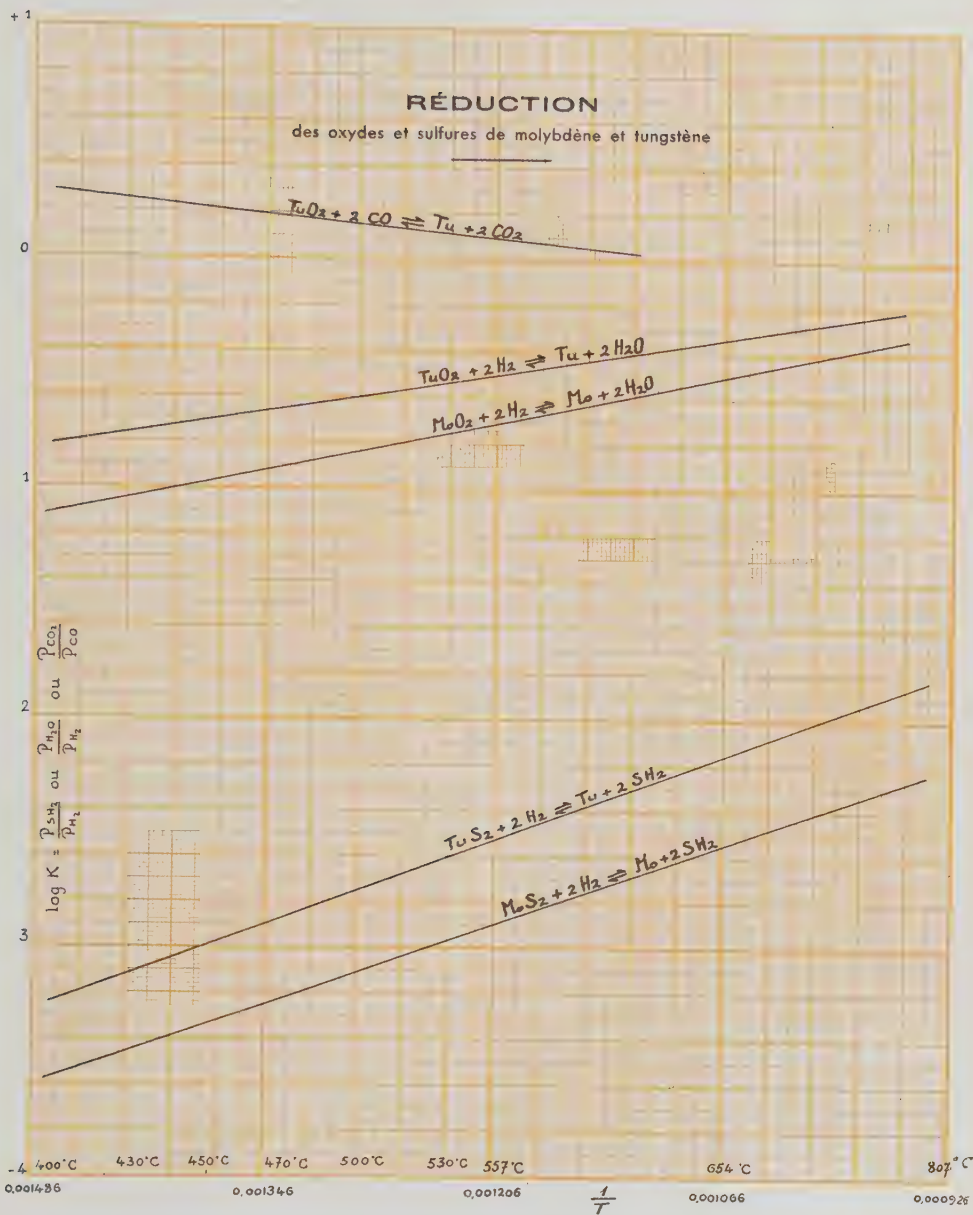
Or, la quantité de métal libre est régie par l'équilibre :



Posons :

$$K = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{SH}_2}}.$$

La figure ci-contre représente la variation de K en fonction de la température, dans les cas de TuS_2 et MoS_2 . On voit que la quantité de métal réduit à l'équilibre croît



quand on élève la température, et quand la concentration en hydrogène augmente.

*Influence
de la
température.*

Elle apparaît déjà nettement quand on considère les chiffres du tableau page 175. Les expériences que nous avons faites sur TuS_2 préparé de façon spéciale, nous ont conduit aux chiffres suivants, les conditions expérimentales étant les mêmes que dans les expériences précédentes.

TEMPÉRATURE °C $\pm$ 5°	ESSENCES % S = 4,05	
	% S après	Désulfuration
		%
330°	3,71	8,60
390°	2,20	45,60
440°	0,80	80
490°	0,41	90

*Influence
de la
concentration
en H_2
de la teneur
en soufre
de l'essence.*

Si, au sein de la catalyse, on porte la concentration en hydrogène, de C_{H_2} à $n \text{ C}_{\text{H}_2}$, la concentration en SH_2 , fourni par l'hydrogénation des thiophènes, passera, de C_{SH_2} à $\frac{1}{n} \text{ C}_{\text{SH}_2}$. La nouvelle valeur de K sera donc :

$$K' = \frac{n}{\frac{1}{n}} = n^2 = K^2$$

Toutes choses égales par ailleurs, la concentration en hydrogène intervient donc au carré. D'où l'intérêt d'un gros excès de ce gaz par rapport aux essences qui apportent le soufre, donc SH_2 .

Nous avons vérifié ce résultat — d'ailleurs bien connu dans la pratique de l'hydrogénation — par des expériences faites sur TuS_2 , à 450°. Le courant d'hydrogène était

maintenu constant, mais le débit d'essence était variable, de façon à maintenir aussi constant que possible le temps de contact des vapeurs et du catalyseur. Résultats (catalyseur : 20 cc.) :

DÉBIT H ₂ litres/heure	DÉBIT ESSENCE gramme-/heure	ESSENCE : % S AVANT : 4,05	
		% S après	Désulfuration
5	25	2,60	11 %
5	12,5	2,10	48 %
5	5	0,82	72 %
5	2,5	0,18	91 %

Inversement, si la teneur en soufre du produit à hydrogèner passe de 1 à n , la concentration résultante en SH₂ au sein de la catalyse passera, toutes choses égales d'ailleurs, de C_{SH₂} à n C_{SH₂}.

Le rapport

$$K = \frac{p_{H_2}}{p_{SH_2}},$$

dans lequel on peut considérer p_{H_2} constant dans ce cas, devient alors :

$$K'' = \frac{p_{H_2}}{n \cdot p_{SH_2}} = \frac{1}{n} \cdot K.$$

La désulfuration sera donc inversement proportionnelle à la teneur en soufre du produit à hydrogèner. On n'a donc pas à craindre que la réaction tende asymptotiquement vers 0, pour les basses teneurs en soufre. Et, de fait, sur le catalyseur précédent, à 480°, une solution de thiophène à 0,202 % de soufre est désulfurée au point que la réaction de l'indophénine a disparu. (Cette réaction permet de déceler 10⁻⁶ de thiophène.)

*Influence
de la
concentration
en vapeur d'eau*

On sait que le tungstène et le molybdène décomposent l'eau et donnent l'équilibre :



dont les constantes sont représentées sur la figure, p. 178. L'eau réagit également sur les sulfures de tungstène et de molybdène et conduit à l'équilibre :



Les chaleurs de réaction, calculées d'après les nombres de PARRAVANO sont de :

12.600 c. dans le cas de Mo;

17.000 c. dans le cas de Tu.

Il est facile de voir que la vapeur d'eau doit être, au même titre que SH_2 , un ralentisseur de la catalyse. Cependant, l'allure des courbes p. 178 montre que son action est beaucoup moins intense que celle de SH_2 puisque l'oxyde est environ cent fois plus réductible que le sulfure.

L'influence de la vapeur d'eau est chiffrée par les résultats ci-dessous. Avant de passer dans le tube catalyseur, l'hydrogène traversait un bain d'eau, maintenu à température constante. La pression de vapeur d'eau notée est celle qui correspond à la pression saturante à cette température. Le catalyseur utilisé est le sulfure de tungstène, dans les conditions notées pour les expériences précédentes.

PH ₂ O en mm.	ESSENCES		
	% S avant	% S après	Désulfuration
			%
0	4,05	2,00	51
12	4,05	2,61	36
35	4,05	3,20	21
100	4,05	4,00	ε

Durée
du catalyseur.

L'hydrogénation sur le sulfure de nickel que nous avons réalisée est particulièrement éducative. On sait, en effet, que le nickel réduit, chauffé au-dessus de 400° , perd rapidement et irréversiblement son activité. Or, nos hydrogénations se faisaient vers 560° . Nous pensons que, au moment où il est libéré du sulfure, le métal possède une grande activité catalytique. *Il la perdrait complètement et rapidement si SH_2 fourni par l'hydrogénation, ne le retransformait en sulfure susceptible d'être à nouveau réduit.* Il en est de même de la catalyse de désulfuration sur TuS_2 ou MoS_2 , de sorte qu'on peut prévoir une durée théorique illimitée pour ces catalyseurs. Il en est probablement de même dans le cas des phénols, où l'eau libérée par l'hydrogénation joue un rôle semblable à celui de SH_2 .

L'empoisonnement du catalyseur pourrait cependant se produire, par suite de la cristallisation des sulfures ou oxydes. Mais on peut obvier à cet inconvénient, en disposant les catalyseurs sur des supports : Silice, alumine, charbon actifs par exemple.

En fait, après quinze jours de chauffage vers $500-520^{\circ}$ et de fonctionnement sans interruption, un catalyseur TuS_2 paraît avoir conservé toute son activité.

CONCLUSIONS

Après avoir donné des considérations théoriques sur la catalyse de désulfuration sur les oxydes et sulfures, nous avons été amené à penser que seuls les métaux sont susceptibles d'hydrogéner.

Nous avons pu vérifier qu'en présence d'hydrocarbures H_2O_2 est plus réduit par l'hydrogène que par ce gaz seul.

En application de notre thèse, nous avons pu vérifier que tous les sulfures difficilement réductibles sont dépourvus de propriétés catalytiques, alors que tous ceux qui sont réductibles ont un pouvoir catalyseur et le métal est lui-même doué d'une activité. Nous avons montré que TiS_2 est le meilleur catalyseur d'hydrogénation désulfurante.

Nous avons pu déduire théoriquement les conditions optima de fonctionnement de ce catalyseur. Des expériences ont pleinement vérifié ces points de vue.

BIBLIOGRAPHIE

1. TROPSCH, HAVLICA et WEINSTEIN. — *Brenn. chem.* **12**, 341. (1932).
2. SABATIER. — *La Catalyse en Chimie Organique*.
3. SCHMIDT (O.). — *Zeit. Phy. Chem.* **118**, 193 (1925) et **133**, 263. (1928.)
4. VAUGHEN et LAZIER. — *Am. Chem. Soc.* **53**, 3718. (1931).
5. VAUGHEN et LAZIER. — *Am. Chem. Soc.* **54**, 3080. (1932).
6. AUDIBERT (E.). — *Annales des mines*. Août (1933).
7. GUICHARD. — *C. R.* 125. **26**, 105 (1897); *Bull. Soc.* **51**, 563. 1932.
8. CHAUDRON. — *Am. Chim. Phy.* **16**, 221. (1921).
9. PARRAVANO et MALQUORI. — *Atti Réal. Acc. Lincei* 7, **19**, 109. (1928).
10. SMITH. — *Zeit. anorg. Chem.* **1**, 360. (1892).
11. PASCAL. — *Traité de ch. minérale*. **11**, 43.
12. TRAVERS (A.). — *Bull. Soc. Chim.* **39**, 1544. (1926).
13. EHRENFELD. — *Am. Soc.* **17**, 381. (1895).
14. ANDREWS. — *Franklin Institut.* **192**, 545. (1921).
15. WOLFENDEN. — *Proc. Roy Soc. London A.* **110**, 464. (1926).
16. GAUGER. — *Am. Chem. Soc.* **46**, 674. (1924).
17. FRYLING. — *J. Phy. Chem.* **30**, 818. (1926).
18. TAYLOR et RUSSEL. — *J. Phy. Chem.* **29**, 1325. (1925).
19. TAYLOR et BURNS. — *Am. Chem. Soc.* **43**, 1273. (1921).
20. TAYLOR et GAUGER. — *Am. Chem. Soc.* **45**, 920. (1923).
21. SCHLEIBER. — *Ber.* **48**, 1821. (1915.)
22. PARRAVANO. — *Gazetta. Chim. Ital.* **58**, 279. (1928).
23. KUBOTA. — *Chem. Abstr.* (1926), 860.
24. LIEMPT (J. V.). — *Zeit. Anorg. Ch.* **120**, 272, (1921).

CHAPITRE VII

**HYDROGÉNATION DES HUILES
DE SCHISTE**

Intérêt
et résultats
industriels.

L'hydrogénation catalytique permet de désulfurer les huiles tout en évitant la perte du radical organique lié au soufre. Contrairement aux procédés chimiques de désulfuration, elle ne provoque aucune perte de carbures. De plus, si elle est effectuée dans des conditions déterminées (hydrogénation destructive) elle permet de fabriquer des essences — dont la valeur antidétonante est remarquable — à partir d'une fraction des huiles lourdes. C'est donc le procédé idéal de désulfuration et de valorisation des huiles de schiste puisqu'elle doit permettre d'en transformer la majeure partie en essences pures.

Depuis les travaux de BERGIUS qui, le premier, l'appliqua aux combustibles et en montra tout l'intérêt, l'hydrogénation a suscité de nombreuses recherches spécialement en vue de la transformation des huiles de houille, lignite et pétrole, en produits légers. Elle a fait l'objet d'un nombre considérable de brevets.

Si toutes les difficultés n'ont pas encore été vaincues, notamment en ce qui concerne l'hydrogénation en phase liquide des huiles les plus lourdes ($E > 350-400^\circ$), il semble actuellement que l'hydrogénation en phase vapeur des fractions moyennes ($250-350^\circ$) soit, au contraire, résolue. Les caractéristiques essentielles d'une vaste installation américaine traitant les résidus lourds de pétrole, et les résultats qu'elle permet d'obtenir ont été publiés par HASLAM ⁽¹⁻²⁾. On peut les résumer ainsi :

L'hydrogénation s'effectue sous 250 kg., à une température variant de 350 à 500° . D'après les chiffres publiés par l'auteur, on peut évaluer à 20 ou 25 litres de produits

hydrogénés, le débit journalier de 1 litre de catalyseur. Les huiles hydrogénées qui sont, par ce procédé, presque complètement désulfurées quelle que soit la nature du soufre qu'elles renferment, sont également considérablement allégées. Ainsi, l'hydrogénation d'un gas-oil conduit aux résultats suivants :

CARACTÉRISTIQUES	PRODUIT BRUT	PRODUIT hydrogéné
Teneur en soufre.	0,179	0,222
Point initial d'ébullition	218° C	30° C
% distillés à : 100° C.	—	36
— 140°	—	61
— 180°	—	83
— 190°	—	87,5
— 238°	3,5	—
— 288°	90	—
Point sec °C.	322	217
Nombre d'octane.	—	75,1

Ces résultats ont été obtenus dans les conditions les plus favorables à l'allègement maximum de l'huile traitée. Mais, à partir des mêmes produits, on peut, en faisant varier les conditions, produire une grande variété d'huiles, plus ou moins lourdes ou visqueuses, et bouillant dans des limites prévues à l'avance.

L'hydrogénation des huiles de schiste n'a pas encore été tentée industriellement. Elle paraît plus difficile à réaliser, notamment en ce qui concerne la désulfuration ⁽³⁾. NAMETKINE ⁽⁴⁾ a trouvé qu'en présence de MoS₂ ou CoS, on peut réaliser la désulfuration d'huile de schiste russe sous pression de 100 kg., alors que sous la pression atmosphérique les mêmes catalyseurs donnent des résultats négligeables.

L'influence accélératrice de la pression sur l'hydrogénation catalytique des huiles est bien connue. Néanmoins, l'hydrogénation sans pression qui conduit à des résultats moins bons n'est pas dénuée d'intérêt car la complication du matériel qui résulte de l'utilisation de pressions élevées est onéreuse. Il faut toutefois reconnaître que ce procédé est pratiquement seul employé industriellement et est, par conséquent, le plus intéressant.

A défaut de matériel spécialisé, nos efforts ont porté sur l'hydrogénation des fractions légères de l'huile brute, sous la pression atmosphérique. Nous décrirons : l'appareil utilisé, les catalyseurs employés et les résultats auxquels nous sommes parvenu.

Appareil utilisé.

L'appareil que nous avons employé (figure 2) est composé d'une installation de purification de l'hydrogène, d'un appareil réalisant le mélange des vapeurs d'huiles et de l'hydrogène, du four à catalyse et de la réception des produits hydrogénés.

L'hydrogène, électrolytique, est fourni par une bombe, par l'intermédiaire d'un gazomètre. L'oxygène qu'il renferme (2 %) doit être enlevé pour éviter la formation de vapeur d'eau — dont nous avons montré l'effet ralentisseur — dans le four à catalyse. On le fait donc passer sur de la tournure de cuivre, portée électriquement à 600°. Après avoir traversé un compteur et un débit-mètre, l'hydrogène passe dans des tubes desséchants renfermant Cl_2Ca et P_2O_5 , et est ensuite utilisé.

Le mélange préalable des vapeurs d'essences et de l'hydrogène est, à notre avis, indispensable. En effet, à la faveur de l'énorme différence de densité, ces deux consti-

tuants tendent à se séparer et à cheminer isolément dans le tube à catalyse. Ce fait avait d'ailleurs déjà été observé par MM. TRAVERS et FRANQUIN ⁽⁵⁾ qui, dans leurs expériences d'hydrogénation des phénols avaient rejeté tout

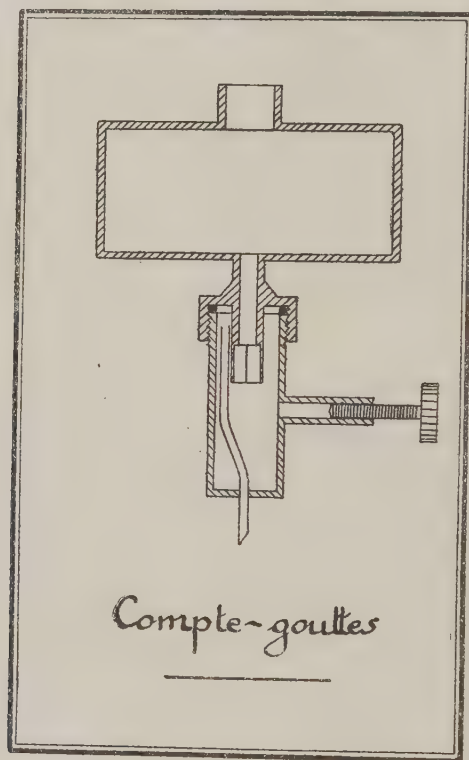
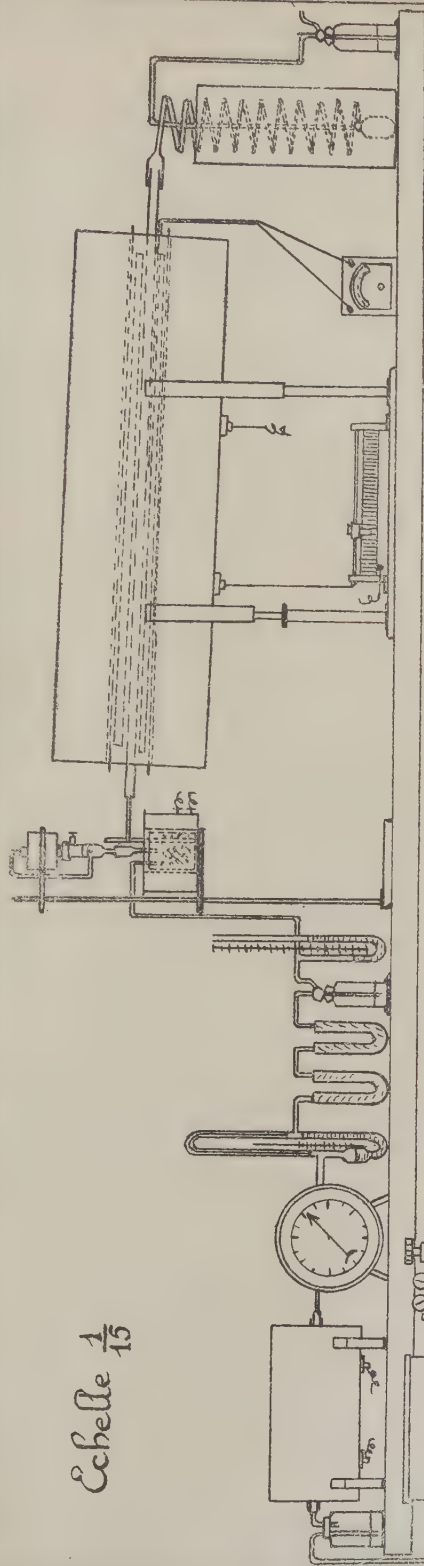


Fig. 1.

système de vaporisation des huiles dans le tube à catalyse lui-même, ce que font pourtant beaucoup d'auteurs. Le mélange s'opère dans une petite chaudière (fig. 2), chauffée électriquement et garnie de copeaux de cuivre sur lesquels les huiles tombent et se volatilisent en se mélangeant à

Echelle $\frac{1}{15}$



Hydrogénation des Huiles
sous la pression atmosphérique

Fig. 2.

l'hydrogène. Celui-ci, du reste, subit ainsi un préchauffage qui le porte vers 300°.

Nous avons éprouvé quelques difficultés à obtenir un débit d'essences assez lent (5 cc. à l'heure) et surtout, régulier. Nous avons imaginé l'appareil représenté par la figure 1, et dont le principe est l'obturation d'une fente fine, au moyen de mercure. Grâce au pas réduit de la vis de réglage et à la finesse de la fente (0,06 mm.), on peut obtenir un débit d'essence compris entre 2 et 50 cc. à l'heure, avec une variation maxima ne dépassant pas 10 % au bout de deux heures de fonctionnement. Cet appareil est en fer, métal inattaqué par le mercure.

Le four électrique chauffant le tube à catalyse est construit de façon à fournir une température aussi constante que possible d'un bout à l'autre du catalyseur. Pour cela, les spires chauffantes sont bobinées sur un épais tube de fer, et leur écartement est variable des extrémités au centre du tube. Le tout est fortement calorifugé. De plus, le tube catalyseur est entouré par un autre tube de cuivre rouge très épais, formant volant calorifique.

La température est prise, à l'aide d'une canne pyrométrique, dans l'axe du tube de silice que renferme le catalyseur. Jusqu'à 500°, elle est constante à $\pm 6^\circ$ près, tout le long de ce dernier.

A la sortie du tube, les vapeurs se condensent dans un long serpentin de cuivre, refroidi, dans le mélange glace-sel, vers -10° . L'hydrogène sort renfermant encore un peu de carbures, mais nous ne nous en sommes pas occupé.

*Marche
d'une
expérience.*

La préparation du catalyseur étant en général terminée par une réduction par l'hydrogène, dans le tube à catalyse, il faut d'abord procéder à cette opération. Ensuite,

il suffit de connecter le réfrigérant et de faire débiter le compte-gouttes.

Il est difficile de calculer même approximativement à l'avance la quantité d'hydrogène nécessaire pour hydrogéner un poids déterminé d'essences. Il faudrait, en effet, connaître les formules et les quantités exactes de produits sulfurés et de carbures non saturés que renferme l'essence. Nous avons recherché systématiquement le rapport optimum que nous avons toujours utilisé, par la suite. Il correspond approximativement à 3 litres d'hydrogène pour 1 litre de vapeurs d'essences (soit 1 litre d'hydrogène par gramme d'essence).

Le rendement ne peut être mesuré avec beaucoup de précision quand on opère sur de faibles quantités. Il est déterminé par les pesées de l'huile introduite dans l'appareil et des produits recueillis. A l'exception des cas où la température était supérieure à 510-520°, le rendement a toujours été voisin de 95 %. Le rendement théorique n'est pas 100 %, puisqu'il faut tenir compte de la perte du soufre, qui n'est pas compensée par le poids de l'hydrogène fixé.

Catalyseurs.

L'étude théorique, que nous avons développée au précédent chapitre, nous a montré que le sulfure de tungstène est, parmi les corps que nous avons étudiés, le meilleur catalyseur de désulfuration. Cependant, les rendements auxquels il conduit sont essentiellement fonction de la manière dont il est utilisé. Nous avons cherché à augmenter son activité, en le divisant à la surface de supports : gel de silice et charbon actif.

L'oxyde de tungstène TuO_2 peut être préparé par réduction de l'hydrate $TuO_3 \cdot H_2O$, dans l'hydrogène à 400°.

L'oxyde MoO_2 est préparé par réduction directe du molybdate d'ammoniaque. Ces oxydes, traités à 450° par un courant d'hydrogène sulfuré se transforment en sulfures.

BERTHON ⁽⁶⁾ a décrit une méthode assez générale permettant de faire adsorber par le gel de silice, la plupart des oxydes métalliques basiques. Elle consiste à mettre l'oxyde en solution tartrique ammoniacale. Cependant, si elle donne de bons résultats avec le molybdène, le tungstène s'y prête moins bien. Aussi, avons-nous été obligé d'utiliser le sulfure de molybdène et non celui de tungstène.

On sait que la préparation peut se faire de la façon suivante : on réduit, par le zinc, une solution très chlorhydrique de molybdate d'ammoniaque, et on neutralise ensuite par un excès d'ammoniaque. On obtient un précipité noir composé des hydroxydes de molybdène tri et tétravalent. Ce mélange, bien lavé, est dissous dans une solution concentrée de tartrate d'ammoniaque ammoniacal, au contact de laquelle, on place ensuite le gel de silice. La quantité de molybdène fixée atteint, en poids, 2 % de l'adsorbant. L'oxyde de molybdène est chauffé dans l'hydrogène, puis est transformé en sulfure, sous l'action de SH_2 .

BERTHON a montré que les catalyseurs déposés sur la silice étaient rendus plus actifs dans le cas de la catalyse de décomposition du méthanol. Malheureusement, dans le cas de l'hydrogénation désulfurante, les résultats obtenus ont été décevants : ils étaient légèrement inférieurs à ceux fournis par les sulfures employés sans support. Nous donnons, plus loin, une explication à ces faits qui ne sont nullement en désaccord avec ceux observés par BERTHON, les catalyses étudiées étant complètement différentes. Nous n'avons pas fait d'autres essais sur ces catalyseurs.

*Emploi du
charbon actif.*

Les premières expériences relatives à cet emploi ont été faites par LANDER ⁽⁷⁾ puis par MM. TRAVERS et FRANQUIN ⁽⁵⁾. Disposé sur du charbon actif, l'oxyde MoO_2 a montré une activité beaucoup plus grande dans la catalyse d'hydrogénation des phénols.

Nous avons préparé ce même catalyseur de différentes façons. Nous avons également déposé de l'acide tungstique sur le charbon actif. Nous avons pu observer que la manière de fabriquer ces catalyseurs avait, dans le cas du molybdène, une importance énorme. C'est ce qui explique que les résultats obtenus avec l'acide tungstique ont été sensiblement les mêmes que ceux fournis par l'oxyde de molybdène.

Ces catalyseurs, déposés sur le charbon actif, sont ceux, de beaucoup, qui nous ont donné les meilleurs rendements. Or, la surface de ces catalyseurs n'est probablement pas plus grande que celle des mêmes corps déposés sur la silice. Nous pensons donc que l'adsorption de l'hydrogène par le charbon actif, adsorption qui est relativement considérable, même à 500° , n'est sans doute pas étrangère à l'augmentation des rendements. Elle peut se traduire, en effet, par un accroissement de la pression de l'hydrogène à la surface du catalyseur, d'où l'accélération de la réaction. La silice, au contraire, n'adsorbe pas l'hydrogène.

RÉSULTATS

Nous avons étudié l'hydrogénation de la fraction légère des huiles de schiste (E : 120-220°) et d'une partie des fractions plus lourdes (E : 200-300°). Nous décrirons d'abord les résultats auxquels les premières expériences nous ont conduit. Les catalyseurs employés étaient indifféremment les acides tungstique ou molybdique qui, ainsi que nous l'avons déjà dit, nous ont fourni les mêmes rendements.

Influence
de la
température.

Les résultats des expériences faites à des températures croissantes ont déjà été donnés (chap. précédent, p. 179). Ils montrent, ainsi que le calcul théorique permet de le prévoir, que la désulfuration est d'autant meilleure que la température est plus élevée, toutes choses égales d'ailleurs.

Mais, surtout sous la pression atmosphérique, on est limité, dans l'élévation de la température, par le cracking de l'essence, qui provoque l'empoisonnement irréversible du catalyseur. En fait, à 560°, les catalyseurs sont rapidement mis hors d'usage par le carbone de cracking qui les recouvre. Pour augmenter la durée de la vie du catalyseur, on est donc amené à opérer à la température la plus basse possible, compatible avec un rendement minimum. Nous avons finalement adopté 450° comme température maxima pour les autres essais. A 480-490°, il apparaît un peu de carbone de cracking.

Une remarque intéressante peut être faite au sujet de

l'essence obtenue par hydrogénation à 330-340°. Bien que la désulfuration soit très faible dans ces conditions (elle est de 8,6 %), l'essence obtenue est désodorisée presque complètement, elle est incolore et ne présente aucune tendance au jaunissement, même après plusieurs mois d'exposition à la lumière. La raison de ces faits tient dans la teneur en carbures non saturés (déterminés par absorption par SO_4H_2 à 53° B.) qui est de 2 %, contre 14 % dans l'essence initiale. Cette expérience permet donc de conclure :

a) L'hydrogénation des carbures non saturés se fait avant celle des thiophènes. Elle est donc plus aisée.

b) Les thiophènes n'ont qu'une faible part de responsabilité dans l'odeur de l'essence brute. Ainsi que nous le disions au chapitre 1, la forte odeur est plutôt due aux carbures oléfiniques.

Vitesse
de passage.

Cette étude systématique présente le plus haut intérêt par la pratique car elle caractérise le rendement véritable d'un catalyseur. Dans les expériences suivantes, le rapport $\frac{\text{essences}}{\text{hydrogène}}$ était maintenu constant, et égal à 10 litres d'hydrogène pour 10 grammes d'essence. Le débit de l'appareil était variable. Voici les chiffres obtenus à 440°.

VOLUMES D'ESSENCE par jour et par litre de catalyseur	ESSENCE : % S AVANT 4,20	
	% S après	Désulfuration
8 litres	1,41	66 %
5 litres	0,68	84 %
3 litres	0,12	97 %
2 litres	0,003	100 %

Il en résulte que, pour obtenir une désulfuration totale, le débit journalier de 1 litre de catalyseur doit être compris entre 2 et 3 litres de produits finis. Ce résultat est assez loin de ceux qui sont obtenus sous pression, industriellement (20 à 25 litres, dans le cas d'huiles lourdes, plus difficiles à hydrogéner qu'un distillat léger).

*Produit obtenu
par
hydrogénation
de la
Fraction
120-220°.*

Nous avons procédé à un examen très rapide de l'essence désulfurée (2 volumes/jour). Sa teneur en soufre est de 0,003. Elle n'a aucune tendance à se colorer et renferme 0,2 % de carbures non saturés. Elle possède une odeur aromatique prononcée, odeur très différente de celle des essences commerciales courantes.

La courbe de distillation ci-contre montre que l'abaissement des points d'ébullition est considérable. La fraction 120-220°, de l'huile brute, est donc ainsi transformée presque quantitativement en essence légère.

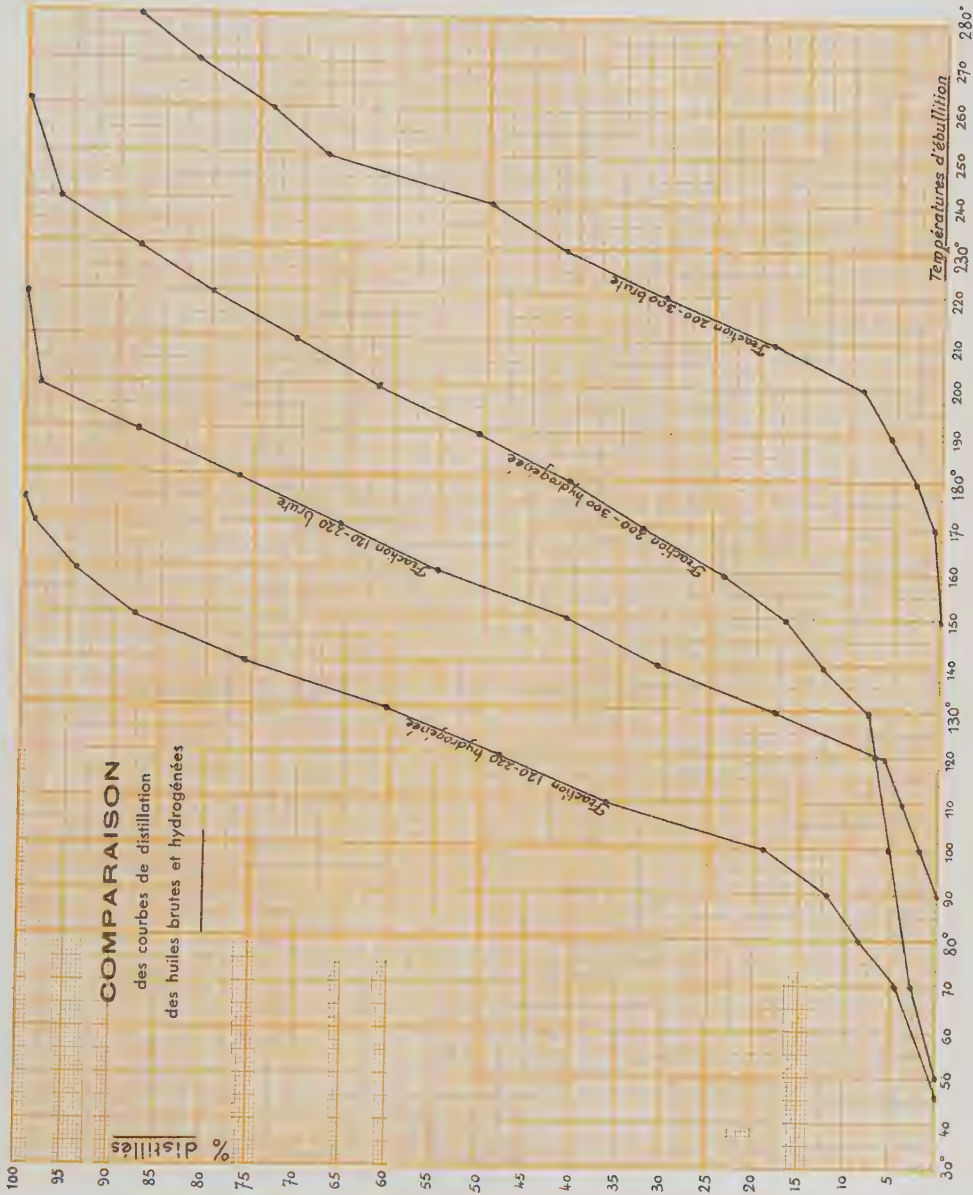
La densité du produit hydrogéné est de 0,776, valeur relativement élevée qui est l'indice de la présence de carbures naphthéniques ou, surtout, aromatiques ⁽⁸⁾.

*Hydrogénation
de la
Fraction
200-300°.*

L'hydrogénation des phénols lourds ($E > 250^\circ$) a conduit FRANQUIN ⁽⁵⁾ à des résultats presque nuls, alors que, dans les mêmes conditions, les phénols légers (180-220°) sont presque intégralement transformés en carbures. Toutes les expériences, faites sous pression ou non, ont montré que *l'hydrogénation est d'autant plus difficile que les produits traités sont plus lourds*.

Ces constatations des autres auteurs se sont trouvées pleinement vérifiées dans le cas de l'hydrogénation de la fraction 200-300° de l'huile de schiste.

Au point de vue soufre, la catalyse ne devient apparente (faible production de SH_2) qu'à 430°, alors que,



le même catalyseur désulfure totalement à cette température, la fraction 120-220°. La baisse maxima de soufre que nous ayons pu obtenir est 26 % (de 3,80 à 2,82 % S) à 510°. Mais, à cette température, le catalyseur risque d'être mis hors d'usage par la production de carbone de cracking.

Toutefois, l'hydrogénation des carbures non saturés paraît beaucoup plus aisée, ainsi que nous l'avons observé dans le cas de l'essence. Ainsi à 475°, alors que la désulfuration n'est que de 15 %, la teneur en carbures non saturés est passée de 17 % dans l'huile brute, à 3 % dans l'huile hydrogénée et à 0,5 % dans la fraction 45-220° de cette huile. La courbe de distillation obtenue est représentée que la figure ci-contre. Bien que l'allégement obtenu soit considérable, il n'est pas comparable à celui qui ressort des chiffres du tableau page 2, obtenus par l'hydrogénation sous pression, d'une huile à peu près identique à la nôtre (au point de vue ébullition.) Si on la refait passer dans l'appareil, elle en sort presque inchangée, ce qui montre une fois de plus que l'hydrogénation des produits sulfurés lourds est difficile, tandis que l'allégement paraît dû à l'hydrogénation des carbures non saturés.

Le cracking de ces huiles, en fournissant des produits sulfurés plus légers, permettrait peut-être de transformer, par hydrogénation ultérieure, une partie importante des huiles lourdes en essences pures.

CONCLUSIONS

L'étude de l'hydrogénation des huiles de schiste sous la pression atmosphérique nous a conduit aux conclusions suivantes :

a) Les meilleurs catalyseurs sont ceux qui utilisent le charbon actif comme support;

b) L'hydrogénation des carbures non saturés de l'essence paraît beaucoup plus aisée que celle des thiophènes;

c) A condition de ne pas lui faire débiter, par jour, plus de deux à trois fois son volume d'essence, un catalyseur MoS_2 (ou TuS_2) sur charbon actif transforme la fraction 120-220° de l'huile brute en essence complètement désulfurée et décolorée;

d) L'hydrogénation de la fraction 200-300° sur le même catalyseur, a fourni des résultats moins bons. Si les carbures non saturés de cette fraction sont facilement hydrogénés, il n'en est pas de même des produits sulfurés qui ne sont que faiblement atteints.

BIBLIOGRAPHIE

-
1. HASLAM et RUSSEL. — *Ind. Eng. Chem.* **22**, 1030. (1930).
 2. HASLAM, BYRNES et GOHR. — *Ind. Eng. Chem.* **24**, 1129. (1932).
 3. SHATWELL. — *Inst. of Petrol. Tech.* **11**, 548. (1925).
 4. NAMETKINE et SANINE. — *J. Prikladn. Khim.* **6**, 494. (1933).
 5. FRANQUIN (J.). — *Thèse*. Nancy. (1932).
 6. BERTHON (R.). — *Thèse*. Nancy. (1933).
 7. LANDER. — *Fuel Research Board Rep.* 111. (1930).
 8. EGLOFF (G.) et MORREL. — *Ind. Eng. Chem.* **18**, 354. (1926).
-

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le but que nous nous étions proposé était la recherche d'une méthode satisfaisante de désulfuration des huiles de schiste de Franche-Comté, désulfuration qui se révèle indispensable pour éviter les corrosions dans les moteurs.

Avant d'aborder ce problème, nous avons recherché quelles sont les causes de la richesse en soufre de l'huile. Nous avons été amené à isoler la partie organique du schiste et à montrer le rôle sulfurant de la pyrite qu'il renferme. Les principales conclusions auxquelles nous avons été conduit au cours de la première partie de ce travail (chap. 2 et 3), sont les suivantes :

1^o La matière organique du schiste est riche en soufre (4 %). Sa pyrogénéation fournit une huile renfermant 1,5 à 2 % de soufre.

2^o La pyrite est responsable de la moitié au moins du soufre de l'huile brute. L'apport de soufre se fait principalement avant la pyrogénéation proprement dite de la matière organique. La facilité avec laquelle il opère ne permet pas d'obtenir des huiles moins sulfurées en distillant le schiste très rapidement.

Toutes les réactions intéressant la formation des composés sulfurés de l'huile concourent à la production exclusive du noyau thiophénique, au moins en ce qui concerne les fractions légères de l'huile.

Par analyse de l'essence, nous avons vérifié ce point de vue. Nous avons également fait la mise au point dans notre cas particulier d'une méthode déjà existante, permettant de doser le soufre dans les combustibles liquides très rapidement et avec une précision suffisante (chap. 4).

L'étude de l'action des agents de raffinage courants sur le distillat léger de l'huile brute nous a conduit aux résultats que l'analyse pouvait permettre de prévoir : seuls l'acide sulfurique concentré et le chlorure d'aluminium désulfurent suffisamment l'essence, mais ils provoquent une perte voisine de 40 %. La grande inertie chimique des thiophènes est la raison de l'échec de tous les autres procédés courants de désulfuration (chap. 5).

Le seul procédé susceptible de désulfurer les huiles sans occasionner de perte est l'hydrogénation catalytique. Mais la présence de fortes quantités de soufre rend ce problème difficile. Nous l'avons étudié au point de vue théorique et nous avons pu montrer que, dans le cas des catalyseurs d'hydrogénation tels que MoO_2 , MoS_2 , TuO_2 , TuS_2 , c'est le métal réduit, et non la combinaison, qui est le siège de l'activité catalytique. La formation du métal libre est favorisée par la présence d'hydrocarbures, qui sont plus réducteurs que l'hydrogène.

De ces recherches, nous avons tiré les conclusions suivantes, que nous avons pu vérifier :

1° Tous les sulfures, réductibles à l'état de métal actif, sont des catalyseurs d'hydrogénation à condition d'opérer à température suffisamment élevée de façon à permettre la formation du métal réduit.

2° La catalyse d'hydrogénation désulfurante sera d'autant plus avancée que la température sera plus élevée et que l'excès d'hydrogène employé sera plus grand.

3° La vie du catalyseur est théoriquement indéfinie, puisqu'il se reforme continuellement (chap. 6).

On peut également déduire que la pression, qui favorise la réduction des sulfures et oxydes doit augmenter leur activité.

Nous avons montré (chap. 7) qu'il est possible de transformer en essences pures, par hydrogénation catalytique sous la pression atmosphérique, la fraction de l'huile brute distillant avant 220° (environ $\frac{1}{3}$). La transformation en essences des huiles plus lourdes est difficile dans les mêmes conditions. Leur valorisation doit être cherchée soit par hydrogénation sous pression, soit par cracking suivi d'hydrogénation.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	XI

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les schistes dans le monde.	3
Généralités	7
Discussion de la teneur en soufre des essences	12
Bibliographie	18

CHAPITRE II

NATURES DU SOUFRE DES SCHISTES

Soufre total, soufre minéral, soufre organique	22
Soufre total	25
Soufre minéral	30
Soufre organique	37
Conclusions.	49
Bibliographie	51

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DISTILLATION DU SCHISTE AU POINT DE VUE SULFURATION

Examen des différents constituants	56
Comportement des différents constituants au cours de la pyrogénéation	59
Rôle de la pyrite.	63
Distillations particulières	78
Théorie de la sulfuration de l'huile	81
Conclusions.	85
Bibliographie	87

CHAPITRE IV

ANALYSE DES HUILES
AU POINT DE VUE DU SOUFRE

	Pages
Dosage du soufre dans les huiles.	92
Nature des produits sulfurés des huiles	104
Conclusions	111
Bibliographie	115

CHAPITRE V

ESSAIS PERSONNELS DE DÉSULFURATION
DES HUILES DU SCHISTE
PAR VOIES PHYSIQUE ET CHIMIQUE

Courbes de distillation et répartition du soufre de l'huile. . .	125
Désulfuration par voie physique	128
Désulfuration par voie chimique	133
Conclusions.	142
Bibliographie	144

CHAPITRE VI

THÉORIE DE LA CATALYSE
DE DÉSULFURATION

Recherche du métal dans un catalyseur composé	150
Théorie de l'hydrogénation sur les sulfures.	169
Vérifications et applications.	173
Conclusions	183
Bibliographie	184

CHAPITRE VII

HYDROGÉNATION
DES HUILES DE SCHISTE

Résultats.	196
Conclusions	200
Bibliographie	201
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.	203
TABLE DES MATIÈRES	209

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

MUTAROTATION DU GLUCOSE

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 29 mars 1934.

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences,*

L. LEAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 30 mars 1934.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT, NANCY-PARIS-STRASBOURG. — 1934
